

THESE

présentée

Devant l'Université Claude Bernard

LYON 1

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE

SPECIALITE (3^e cycle)

EN PHYSIQUE (ELECTRONIQUE)

par

Raymond RIVART

Agrégé de l'Université

ETUDE AUX TRES BASSES FREQUENCES DE LA
POLARISATION ET DE LA CONDUCTION PAR
IMPURETES D'UN DIELECTRIQUE LIQUIDE

Soutenue le 22 Décembre 1971
devant la Commission d'Examen

MM. G. MESNARD

Président

G. ASCH

Melle M. MAITROT

Examineurs

M. J. HUCK



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546306_0034

THESE

présentée

Devant l'Université Claude Bernard

LYON 1

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE

SPECIALITE (3^e cycle)

EN PHYSIQUE (ELECTRONIQUE)

par

Raymond RIVART

Agrégé de l'Université

ETUDE AUX TRES BASSES FREQUENCES DE LA
POLARISATION ET DE LA CONDUCTION PAR
IMPURETES D'UN DIELECTRIQUE LIQUIDE

Soutenue le 22 Décembre 1971

devant la Commission d'Examen

MM. G. MESNARD

Président

G. ASCH

Melle M. MAITROT

Examineurs

M. J. HUCK



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE , Maître de Conférences Agrégé

2ème Vice -Président : M. P. PONCET , Maître-Assistant .

3ème Vice-Président : M. D. SETELEN , Etudiant .

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. Médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.E. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON- Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ , Maître de Conférences
agrége

U.E.E. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J. C. CZYBA, Maître de Conférences
agrége

U.E.R. d'Education Physique et
Sportive

M. J. SAPIN , Professeur E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques

M. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et
psychopédagogie

M. le Professeur R. FONTANGES

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique

M. N.

Observatoire

M. le Professeur J. H. BIGAY

Institut Universitaire de Technologie 1

M. le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie 2

M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A mes parents

A ma femme

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Docteur H. LAZREG, Recteur de l'Université d'ORAN, qui m'a permis d'utiliser ses laboratoires , dans le cadre de la Coopération.

Je remercie Monsieur M. GHERBI , Doyen de la Faculté des Sciences d'ORAN , dont le souci constant a été de faciliter ma tâche .

Cette étude a été accomplie sous la direction de Monsieur le Professeur J. HUCK ; je suis heureux de lui rendre hommage et de dire combien la sollicitude et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer ont fortement stimulé mon travail d'initiation à la recherche .

Monsieur le Professeur MESNARD m'a fait l'honneur de présider le jury . Je l'en remercie vivement .

Monsieur le Professeur ASCH, et Melle le Professeur MAITROT ont bien voulu témoigner leur intérêt pour ce travail en acceptant de faire partie du jury . Je leur adresse mes sincères remerciements .

Je veux enfin remercier tous mes collègues, chercheurs et membres du personnel technique , et particulièrement Messieurs MICHALON et NASRI , pour leur aide constante apportée avec beaucoup d'obligeance . J'associe à ces remerciements , Madame DAMMAN qui s'est chargé avec dévouement de la réalisation de ce mémoire .

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>I^o PARTIE : POLARISATION DES DIELECTRIQUES - ASPECTS</u>	
<u>THEORIQUES</u>	4
I. 1 <u>POLARISATION.</u>	4
1. Généralités	4
2. Polarisation suivant une loi de DEBYE-LANGEVIN	5
A. Temps de relaxation unique τ_0	5
B. Distribution des temps de relaxation autour d'un temps moyen τ_0 .	6
I. 2 <u>POLARISATION PAR CHARGE D'ESPACE</u>	8
1. Equations fondamentales.	8
2. Application d'un signal alternatif en champ faible	9
3. Application d'un potentiel constant. Régime statique	15
4. Electrodes totalement bloquantes. Propriétés essen- tielles	17
5. Régime ohmique . Electrodes totalement ouvertes	20
I. 3 <u>MECANISMES DE CONDUCTION DANS LES</u> <u>DIELECTRIQUES LIQUIDES.</u>	20
1. La conductivité des diélectriques liquides	20
2. Conduction et polarisation	22
<u>II^o PARTIE : DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	
II. 1 . <u>CELLULES DE MESURE</u>	25
1. Cellules aux électrodes métalliques	25
2. Cellule électrodialytique	26
3. Liquides	26
II. 2. <u>APPAREILLAGE ET TECHNIQUES DE MESURE</u>	26
1. Mesures en régime continu	26
2. Mesures en T. B. F	27

3. Mesures en B. F.

4. Mesures en H. F

III^e PARTIE : PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'ACETONE

A - Mesures effectuées avec des électrodes métalliques

III. 1. REGIMES TRANSITOIRE ET PERMANENT

1. Régime transitoire

2. Régime permanent

3. Etude de la irréversibilité

III. 2. SPECTRE DE PERMITTIVITE COMPLEXE

1. $L = 1000\mu m$

2. $L = 3mm$

3. Etude de $tg \delta$

4. Etude de la conductivité

III. 3 SPECTRE DE PERMITTIVITE mesurée sous une TENSION DE POLARISATION

1. $L = 1000 \mu m$

2. $L = 100 \mu m$

III. 4. INFLUENCE DE LA DISTANCE INTER-ELECTRODES

III. 5. ETUDE DU MELANGE ACETONE - EAU

B - Mesures effectuées avec des electrodes membranes

III. 6. TECHNIQUE DE L'ELECTRODIALYSE

III. 7. ETUDE DU COURANT DE CHARGE

III. 8. ETUDE DU REGIME PERMANENT

III. 9. ETUDE DU REGIME DE DECHARGE

III. 10 ETUDE EN BASSE FREQUENCE

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

NOTATIONS

INTRODUCTION

La présence d'impuretés mobiles chargées dans un milieu isolant modifie profondément les propriétés électriques de ce milieu lorsque, sous l'influence d'un champ électrique extérieur, la densité volumique des charges n'est pas nulle et que s'établit alors une charge d'espace. Un des caractères essentiels du phénomène est que le potentiel n'est plus harmonique et il en résulte que les notions habituelles de conductivité et de capacité perdent leur signification puisque ces valeurs dépendent en général des caractéristiques de la tension appliquée (amplitude, fréquence, variation avec le temps) et également de la configuration géométrique de la cellule de mesure (distance inter-électrodes). Il est alors nécessaire d'étudier la réponse du diélectrique à différents régimes simples : sinusoïdal, transitoire, permanent, sinusoïdal superposé à un échelon de tension. Moyennant certaines conditions, le diélectrique peut se révéler sensiblement linéaire ; il en est ainsi lorsqu'on applique un champ alternatif d'amplitude suffisamment faible et le spectre de permittivité est indépendant du potentiel (1, 2, 3). Il apparaît, dans ce cas, différents domaines de fréquences caractéristiques des oscillations des charges liées, de la relaxation des dipôles permanents ou induits, et de la relaxation des charges libres. Bien que l'on possède de nombreux résultats expérimentaux dans des milieux très divers, tels que les diélectriques solides ou liquides (1, 4, 6, 7, 15) et les électrolytes (8, 9), le domaine où prédomine la polarisation par charge d'espace semble encore assez mal connu et controversé ; ceci peut s'expliquer en partie par la complexité de ce type de polarisation, qui dépend non seulement des paramètres intrinsèques du diélec-

trique (permittivité , densité des porteurs de charges, mobilité) mais aussi des échanges de charges qui s'effectuent à l'interface électrode-diélectrique. Le contact du métal avec l'isolant provoque un abaissement de l'énergie d'extraction des électrons , dont le calcul théorique est impossible , même si l'on néglige le rôle des états de surface et des divers effets physicochimiques (adsorption, dissolution, corrosion) , sans la connaissance préalable des niveaux d'énergie du métal et du diélectrique (40) . Cependant, l'expérience montre qu'il peut subsister, au contact d'un liquide suffisamment purifié, une barrière de potentiel dont la hauteur, en l'absence d'un champ local intense , est suffisante pour s'opposer aux transferts électroniques ; dans le nitrobenzène, par exemple (37), les barrières de potentiel sont de 1 à 2 eV (1^{er} niveau accepteur) et 5 à 10 eV (1^{er} niveau donneur). Une électrode est alors dite totalement bloquante lorsqu'elle n'échange pas de charges avec les porteurs du diélectrique , qui ainsi ne peuvent être neutralisés à son niveau , et ouverte lorsque la neutralisation est complète (contact ohmique) . Lorsque les deux électrodes sont bloquantes , les résultats expérimentaux peuvent donner des renseignements sur les porteurs qui préexistent dans le diélectrique avant l'application d'un champ extérieur (hétérocharges) .

Le but de ce travail est d'interpréter à l'aide de divers modèles théoriques , les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude d'un diélectrique liquide polaire , l'acétone . Pour cela j'ai effectué des mesures aux hautes fréquences (50 kHz - 50 MHz), aux basses fréquences (20 Hz - 20 kHz), aux très basses fréquences ($5 \cdot 10^{-3}$ Hz - 10^{-1} Hz) et en régime continu, en utilisant deux types de cellules de mesure : les cellules à électrodes métalliques (acier inoxydable) du type Ferisol CS 601 et CS 701 spécialement conçues pour l'étude des diélectriques liquides , et la cellule électrodialytique SAMES KE 4010 dont les membranes à perméabilité sélective (du type AMF A 60 et C60) peuvent en principe jouer le rôle d'électrodes parfaitement ouvertes . Cette cellule destinée initialement à étudier , par effet Kerr, la répartition du champ au sein d'un liquide soumis à une tension élevée permet non seulement de simu-

ler expérimentalement le cas idéal d'électrodes ouvertes, mais aussi d'obtenir de l'acétone ultra-purifiée (de conductivité inférieure à $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Des travaux sur la purification des liquides polaires par électrodialyse ont déjà été effectués récemment (10, 11, 13, 14), notamment sur le nitrobenzène (12). Je reprends ici l'étude de l'électrodialyse, avec l'acétone, en essayant de préciser les rôles respectifs du liquide et des membranes. Les mesures montrent que la charge d'espace disparaît dans l'électrodialyseur, soumis à une tension suffisamment élevée, et le diélectrique a un comportement linéaire, contrairement à ce qui se passe avec les électrodes métalliques, qui elles, paraissent sensiblement bloquantes.

1^e PARTIE

POLARISATION DES DIELECTRIQUES

ASPECTS THEORIQUES

I. 1 - POLARISATION

1. GENERALITES

Un diélectrique placé dans un champ électrique acquiert une polarisation $\vec{P}$ qui est due à la superposition de polarisations partielles dont les origines sont très diverses :

- la polarisation électronique , provoquée par la déformation des orbitales électroniques, dont le temps d'établissement est de l'ordre de 10^{-15} s (fréquences U.V.)

- la polarisation atomique , créée par le déplacement relatif des atomes au sein de la molécule . Elle s'établit en 10^{-12} s (fréquences visibles et I.R.)

- la polarisation dipolaire , liée à l'orientation des dipôles dans la direction du champ . Son apparition varie entre 10^{-10} et 10^{-2} s (fréquences H.F. et B.F.)

- la polarisation interfaciale (effet Maxwell-Wagner) provoquée par les couches superficielles chargées apparaissant dans les diélectriques hétérogènes .

- la polarisation par charge d'espace , due aux déplacements de porteurs libres ou faiblement liés , et à leur accumulation au voisinage des électrodes . Son temps d'établissement est entièrement lié à la durée du transfert des charges, donc à leur mobilité et à la distance inter-électrodes . Il peut varier de 10^{-4} s à plusieurs heures (basses et très basses fréquences).

Lorsque le champ est alternatif, l'apparition d'une composante du courant en phase avec la tension se traduit par l'expression suivante de la permittivité complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.1)$$

A la pulsation ω , un échantillon diélectrique de forme parallélépipédique (L.S) présente une résistance R_p et une capacité C_p placées en parallèle, ainsi qu'un angle de pertes δ :

$$R_p = \frac{1}{\omega \epsilon''} \cdot \frac{L}{S} \quad C_p = \epsilon' \frac{S}{L} \quad (1.2)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.3)$$

L'étude du spectre de permittivité $\epsilon^*(\omega)$ ou des composantes du circuit équivalent R_p , C_p , permet d'approcher les diverses polarisations. Lorsque la polarisation s'établit suivant une loi exponentielle en fonction du temps, le spectre correspondant est du type de DEBYE. Ce spectre est caractéristique de l'orientation dipolaire, et dans certains cas des polarisations par charges d'espace et par effet Maxwell-Wagner que nous étudions plus particulièrement dans

2. POLARISATION SUIVANT UNE LOI DE DEBYE LANGEVIN

A. - Temps de relaxation unique τ_0

a - Equation de DEBYE

La théorie de DEBYE de l'absorption dans les diélectriques polaire (16, 17) conduit aux relations :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0} \quad (1.4)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (1.5)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau_0}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty\omega^2\tau_0^2} \quad (1.6)$$

Dans une étude à température fixe et à fréquence variable $\operatorname{tg} \delta$ présente un maximum, à la fréquence f_δ :

$$(\operatorname{tg} \delta)_{\max} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{\infty}}} \quad \operatorname{tg} \delta = 2(\operatorname{tg} \delta)_{\max} \frac{f \cdot f_{\delta}}{f^2 + f_{\delta}^2} \quad (1.7)$$

$$\omega_{\delta} = \frac{1}{\tau_0} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}}} = 2\pi f_{\delta} \quad (1.8)$$

b - Schéma équivalent

On peut représenter l'échantillon par l'association en parallèle de deux dipôles comportant des impédances indépendantes de ω (Fig 1) . On peut aussi caractériser un comportement de type Debye en traçant ϵ'' en fonction de ϵ' (diagramme de Cole et Cole) ; on obtient un demi cercle centré sur l'axe des ϵ' . (Fig . 2)

c - Courant transitoire

Lorsqu'on applique un champ continu E_0 , le courant qui traverse le diélectrique décroît en fonction du temps jusqu'à une valeur limite définie par la résistance de fuite du diélectrique . Après soustraction du courant de fuite , la valeur du courant transitoire définit les paramètres de polarisation, et le régime est linéaire :

$$j = \frac{E_0}{\tau_0} (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) e^{-t/\tau_0} \quad (1.9)$$

B - Distribution des temps de relaxation autour d'un temps moyen τ_0

a - Permittivité :

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (1.10)$$

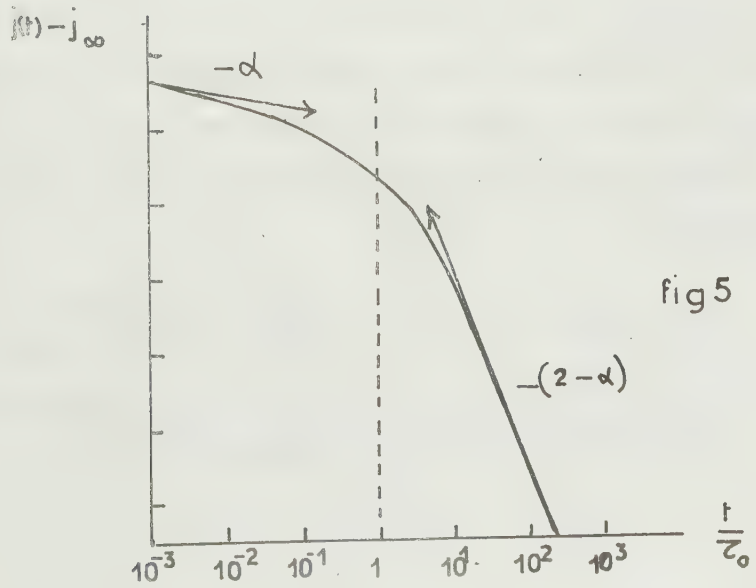
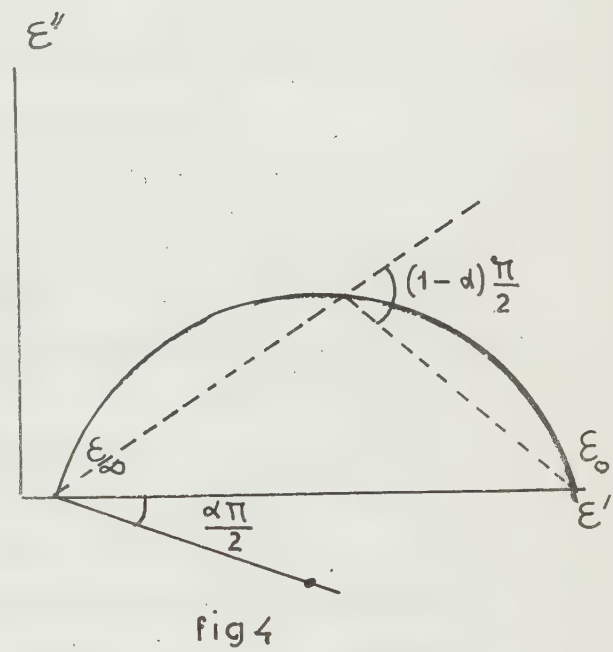
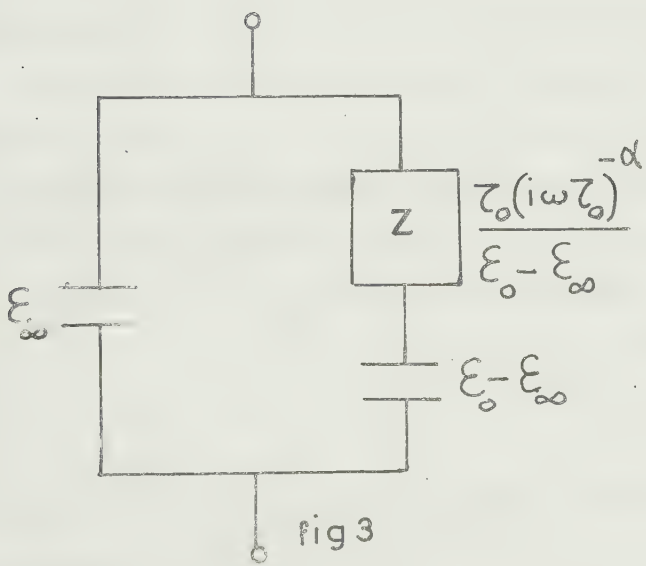
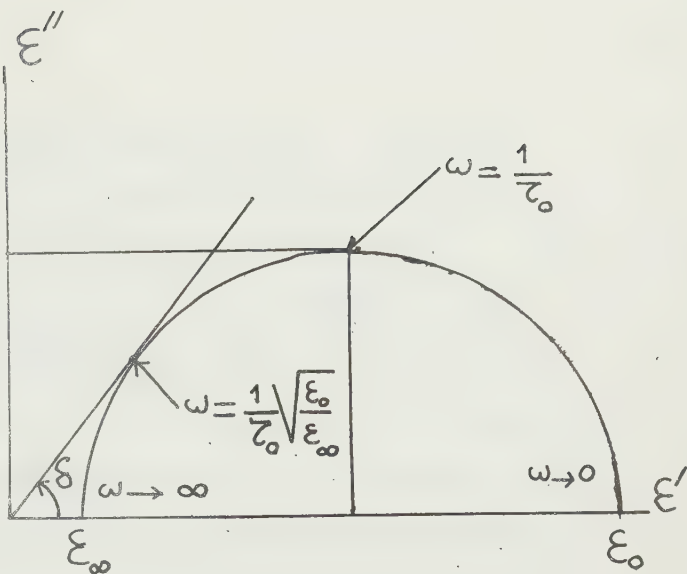
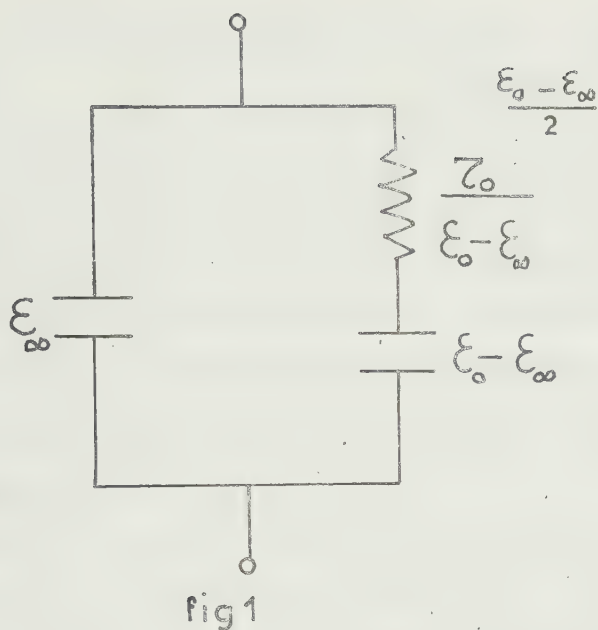
α est un paramètre, $0 \leq \alpha < 1$, qui rend compte de la distribution des temps de relaxation .

b - Schéma équivalent .

Il est représenté figure 3 , l'échantillon perd son caractère linéaire . On peut aussi caractériser un comportement du type Debye en traçant ϵ'' en fonction de ϵ' (diagramme de Cole et Cole) . Si $\alpha = 0$, nous retrouvons le cas classique à temps de relaxation unique . Le diagramme de Cole et Cole est représenté figure 4.

c - Courant transitoire

L'introduction du coefficient α a pour effet de modifier totalement



l'allure du courant de charge (fig. 5) . Les principales caractéristiques sont :

- une loi de variation en $t^{-\alpha}$ pour $t \ll \tau_0$
- une loi de variation en $t^{-(2-\alpha)}$ pour $t \gg \tau_0$

La deuxième zone est difficilement atteinte expérimentalement .

Des polarisations du type Debye s'observent dans différents milieux : les gaz polaires , les solutions diluées de liquides dipolaires (acétone, méthanol, eau) et aussi, quand il existe une relaxation des porteurs par charge d'espace moyennant certaines conditions de blocage des porteurs au niveau des électrodes (1,2).

I. 2 - POLARISATION PAR CHARGE D'ESPACE

1. EQUATIONS FONDAMENTALES

Pour des raisons de simplicité géométrique , on suppose que le diélectrique est limité par deux plans parallèles d'abscisses $x = \pm L/2$, qu'il est homogène isotrope et de permittivité ϵ en l'absence de charges libres . On le considère comme un système de particules ponctuelles : molécules neutres du diélectrique, impuretés, porteurs de charges produits par la dissociation partielle ou totale des centres neutres, dont on néglige la diffusion .

La relation d'Einstein s'écrit :

$$\frac{\mu_p}{D_p} = \frac{\mu_n}{D_n} = \frac{e}{kT} \quad (2.1)$$

La dissociation des centres neutres crée des porteurs des 2 signes, de concentration n et p , et n_c densité des centres neutres , évolue suivant

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -k_1 n_c + k_2 n.p \quad (2.2)$$

L'équation de continuité lie la concentration des porteurs à la densité de courant, qui est la somme d'un courant de conduction proportionnel au champ E et d'un courant de diffusion proportionnel au gradient de la concentration des porteurs :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k_1 n_c - k_2 np + D_p \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \mu_p \frac{\partial(pE)}{\partial x} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_1 n_c - k_2 np + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n \frac{\partial(nE)}{\partial x} \quad (2.4)$$

La densité de charge obéit à l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon}(p - n) \quad (2.5)$$

Le champ est inhomogène et reste lié au potentiel suivant :

$$V = \int_{-L/2}^{+L/2} E dx \quad (2.6)$$

Pour être complet , il faut définir les caractéristiques du courant au niveau des électrodes . Les différents auteurs considèrent soit un blocage total, soit un blocage partiel au niveau du contact diélectrique - électrode et font également des hypothèses sur les mobilités des porteurs , les vitesses de dissociation et de recombinaison

Le problème a jusqu'à présent été traité pour deux formes du potentiel appliqué:

- potentiel alternatif de pulsation ω : $V = V_1 \exp(i\omega t)$
- potentiel constant .

2. APPLICATION D'UN SIGNAL ALTERNATIF EN CHAMP FAIBLE

On suppose qu'il n'y a pas de tension continue avant l'application du signal $V = V_1 \exp(i\omega t)$. Les équations du problème ne sont pas linéaires et les solutions $p(x,t)$, $n(x,t)$ et $E(x,t)$ se mettent sous la forme d'un développement en série de Fourier . Notamment on doit trouver dans les valeurs de $E(x,t)$ les harmoniques $\pm 2\omega$; $\pm 3\omega$; ... $\pm n\omega$, n étant un entier . On peut cependant linéariser les équations en faisant l'hypothèse suivante : $V_1 \ll kT/e$ (dans les conditions ordinaires : $T = 300^\circ K$; $kT/e = 2,6 \cdot 10^{-2} V$).

Ceci revient à dire que le champ appliqué est suffisamment faible pour que l'énergie potentielle de chaque porteur puisse être négligée par rapport à son énergie thermique . La répartition des porteurs est faiblement perturbée et on peut alors utiliser un développement perturbatif de la forme :

$$p(x,t) = p_0(x) + p_1(x) \exp(i\omega t) \quad , \quad n(x,t) = n_0(x) + n_1(x) \exp(i\omega t) \quad (2.7)$$

$$E(x,t) = E_0(x) + E_1(x) \exp(i\omega t) . \quad (2.8)$$

$$\text{S'il n'y a pas de tension continue : } E_0(x) = 0 \text{ et } n_0(x) = p_0(x) = c_0 \quad (2.9)$$

Les concentrations des porteurs diffèrent peu de leur valeur à l'équilibre thermique ($E_0(x) = 0$) et les variations ont la même fréquence que le signal appliqué .

a - Calculs de CHANG et JAFFE (3)

- Hypothèses :
- dissociation totale, (pas de recombinaison).
 - $\mu_p = \mu_n$ donc $D_p = D_n = D$
 - conditions de blocage variables : le taux de décharge des ions aux électrodes est proportionnel à l'écart existant entre leur concentration et c_0 .

$$x = -L/2 \Rightarrow j^+ = -\zeta e [p(-L/2) - c_0] \quad \text{et} \quad j^- = +\zeta e [n(-L/2) - c_0] \quad (2.10)$$

$$x = +L/2 \Rightarrow j^+ = +\zeta e [p(+L/2) - c_0] \quad \text{et} \quad j^- = -\zeta e [n(+L/2) - c_0] \quad (2.11)$$

j^+ et j^- sont respectivement les densités de courant des porteurs positifs et négatifs.

Le cas $\zeta = 0$ correspond au blocage total. Le cas $\zeta = \infty$ correspond à l'absence de blocage. JAFFE trouve que le milieu présente une résistance et une capacité en parallèle dont les valeurs sont :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_\infty} \left[\frac{1 - \frac{g_1(\lambda)}{\lambda} + \frac{p}{2} \left(\frac{g_1(\lambda)}{\lambda} \right)^2 + \left(\frac{g_2(\lambda)}{\lambda} \right)^2}{1 + p \frac{g_1}{\lambda} + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{\lambda} \right)^2 \cdot g_3(\lambda)} \right] \quad (2.12)$$

$$C_p = \frac{\epsilon}{L} + C_0 \left[\frac{\frac{6}{\lambda^3} g_2(\lambda)}{1 + p \frac{g_1(\lambda)}{\lambda} + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{\lambda} \right)^2 g_3(\lambda)} \right] \quad \text{Capacité par unité de surface} \quad (2.13)$$

On pose :

$$\lambda = L \left(\frac{\omega}{2D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad p = \frac{\zeta L}{D} \quad (2.14)$$

$$g_1(\lambda) = \frac{\text{sh } \lambda + \sin \lambda}{\text{ch } \lambda + \cos \lambda} \quad ; \quad g_2(\lambda) = \frac{\text{sh } \lambda - \sin \lambda}{\text{ch } \lambda + \cos \lambda} \quad ; \quad g_3(\lambda) = \frac{\text{ch } \lambda - \cos \lambda}{\text{ch } \lambda + \cos \lambda}$$

$\frac{1}{R_\infty} = \frac{2 e \mu c_0}{L}$ est la conductance du milieu mesurée à des fréquences suffisamment élevées pour que l'influence de la charge d'espace soit négligeable.

$C_0 = \frac{e \mu c_0 L}{6D}$ est la capacité mesurée en très basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$) si

$\zeta = 0$. Les expressions de $1/R_p$ et de C_p sont très compliquées mais les figures 1 et 2 de (3) donnent les tracés de $\text{Log } \frac{1/R_p}{1/R_\infty}$ et de $\text{Log } C_p / C_0$ en fonction de $\text{Log } \lambda$ pour différents p . On peut constater que l'effet de charge d'espace se traduit par une augmentation de la résistance et de la capacité d'autant plus intense que la fréquence est plus faible et le blocage plus important.

Qualitativement cette augmentation de la résistance et de la capacité peut s'expliquer de la façon suivante : les porteurs libres se trouvant dans le diélectrique se déplacent sous l'action du champ et viennent s'accumuler sur les électrodes où ils se déchargent plus ou moins difficilement . Ces porteurs empêchent les autres porteurs de même signe d'atteindre les électrodes et par suite la résistance augmente . En même temps l'accumulation des charges sur les électrodes provoque un effet capacitif .

b - Calculs de MAC DONALD . (2, 23, 24)

- Hypothèses
- les porteurs sont univalents.
 - il n'y a pas de recombinaison (dissociation totale)
 - $\mu_p = \mu_n = \mu$

MAC DONALD traite aussi le problème en considérant les différents blocages(24) :

* les porteurs positifs et négatifs sont totalement bloqués ; cas (0,0)

** les porteurs positifs sont bloqués aux deux électrodes et les porteurs négatifs peuvent se décharger librement aux deux électrodes ; cas (∞ , 0) .

Je rappelle ici les résultats essentiels sous forme de tableau .

* cas (0,0) ; blocage total .

On suppose $M \gg 1$; ceci est réalisé expérimentalement dans la plupart des cas.

$\Omega = \omega \tau_0$	C_p/C_g	G_p/G_∞
$\Omega \rightarrow 0$	M	$M^2 \Omega^2$
$0 < \Omega < 1$	$\frac{M}{1 + M^2 \Omega^2}$	$\frac{1}{\Omega (2 M^2 \Omega)^{\frac{1}{2}}}$
$\Omega \gg 1$	$\frac{1}{\Omega (2 M^2 \Omega)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\Omega (8 M^2 \Omega)^{\frac{1}{2}}}$

On peut distinguer trois régions principales :

si $\omega \rightarrow 0$ on obtient la valeur limite T.B.F. de la capacité $C_0 = M C_g$

puis succède une zone de dispersion de type DEBYE ($0 < \Omega < 1$) à temps de

relaxation unique : $\tau_m = MC_D = C_o / G_\infty$ $\tau_m \gg \tau_D$ (2.15)

Ensuite si $\Omega \gg 1$ (c'est à dire si $\omega \gg 1/\tau_D$) C_p a une variation en $\omega^{-3/2}$.

Dans cette zone C_p est difficilement mesurable et bien souvent la variation en $\omega^{-3/2}$ n'apparaît pas, seul apparaît le comportement du type DEBYE.

Deux remarques s'imposent :

- 1) $C_o = MC_g = \epsilon / 2L_D$ est indépendant de L.
- 2) $\tau_m = \tau_D / 2L_D \cdot L$ est proportionnel à L.

A titre d'exemple dans un monocristal de KBr tel que :

$$L_D = 10^{-5} \text{ cm} ; c_o = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3} ; \mu = 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; L = 2 \text{ cm}$$

$$M = 10^5 ; \tau_D = 10^{-5} \text{ s.}$$

$$C_o = 10^5 C_g \text{ et } \tau_m = 1 \text{ s, et la relaxation se produit à la fréquence}$$

$$f_m = 1/2 \pi \tau_m = 0,16 \text{ Hz.}$$

On peut constater que les phénomènes dus à la charge d'espace apparaissent surtout en T.B.F.

** Cas ($\infty, 0$) ; décharge des porteurs négatifs aux deux électrodes. $M \gg 1$

$\Omega = \omega \tau_D$	C_p / C_g	$G_p / \frac{1}{2} G_\infty$
$\Omega \rightarrow 0$	$M^2 / 12$	$\frac{7M^4 \Omega^2}{180}$
$(\frac{10}{M})^2 \leq \Omega \leq 0,1$	$\frac{1}{\Omega (2M^2 \Omega)^{\frac{1}{2}}}$	$1 - (\frac{2}{M^2 \Omega})^{\frac{1}{2}}$
$\Omega \gg 1$	$\frac{1}{\Omega (8M^2 \Omega)^{\frac{1}{2}}}$	$1 - \frac{1}{(2M^2 \Omega)^{\frac{1}{2}}}$

La capacité limite en très basse fréquence vaut $C_o = \frac{M^2}{12} C_g, (\Omega \rightarrow 0)$.
 La zone de dispersion qui succède $((10/M)^2 \leq \Omega \leq 0,1)$ n'est pas de type DEBYE et C_p varie comme $\omega^{-3/2}$.
 Dans la zone $\Omega \gg 1$ C_p varie comme $\omega^{-3/2}$; ce qui est le cas également pour la situation (0;0), blocage total.

Une remarque s'impose : $C_0 = \frac{\epsilon L}{48 L_D^2}$ est proportionnel à L dans ce cas .

***cas où un seul porteur est mobile , vitesse de recombinaison quelconque (2)

Soit $\tau_r = 1/k_2 c_0$; $M = L/2L_D \gg 1$;

$$L_D = \left(\frac{\epsilon kT}{e^2 c_0} \right)^{\frac{1}{2}} ; \quad \zeta = \frac{\tau_r}{\tau_0} = \frac{\sigma_\infty}{\epsilon k_2 c_0}$$

$k_2 = 0$ $\zeta \rightarrow \infty$ dans le cas de la dissociation totale (recombinaison nulle)

$k_2 = \infty$ $\zeta \rightarrow 0$ pour une recombinaison rapide (dissociation faible).
Dans ce cas les caractéristiques du milieu dépendent fortement de ζ/M

$\zeta/M < 0,1$ recombinaison rapide : l'échantillon se comporte comme un circuit de Debye sur un domaine de fréquence d'autant plus étendu que M est plus grand . La dispersion est reliée à la mobilité des porteurs . Le temps de relaxation du processus vaut :

$$\tau_M = C_0 / G_\infty = M \tau_D \text{ et } C_0 = M C_g \text{ (} M \gg 1 \text{)} .$$

$\frac{\zeta}{M} > 30$ il apparait deux zones de dispersion (figures 3 et 4 de (2)) .

Toutes les deux sont décrites par un circuit de Debye.

- la dispersion liée à la mobilité .

- la dispersion liée à la recombinaison pour des fréquences plus faibles .

Le temps de relaxation du deuxième processus vaut $\tau_R = 2(\sqrt{2} - 1)\tau_D$ (indépendant de L). $C_0 = C_g M \sqrt{2}$. La séparation des deux domaines de dispersion est d'autant plus nette que ζ/M est grand . Il y a lieu de remarquer que la dispersion liée à la recombinaison provoque seulement une faible variation de la capacité ; les deux valeurs de capacité limite basse fréquence pour les deux processus ne diffèrent que d'un facteur $\sqrt{2}$. Il n'y a pas de changement d'ordre de grandeur comme c'est le cas au cours de la dispersion due à la mobilité où la capacité limite basse fréquence est multipliée par $M \gg 1$.

c - Calculs de FRIAUF (1)

Hypothèses :

- Deux porteurs univalents mobiles

- mobilité différentes $\mu_p \neq \mu_n$

- conditions de blocages variables :

* cas (0, 0) blocage total

* * cas $(\infty, 0)$ et cas $(0, \infty)$ un porteur totalement libre, l'autre totalement bloqué .

*** cas (r_p, r_n) blocage partiel . Les conditions de blocage sont définies par r_p et r_n . Pour les porteurs positifs FRIAUF écrit :

$$i_p\left(\frac{L}{2}, t\right) = \frac{eD_p}{L} r_p \Delta_p\left(-\frac{L}{2}, t\right) \quad (2.16)$$

$$i_p\left(-\frac{L}{2}, t\right) = - \frac{eD_p}{L} r_p \Delta_p\left(-\frac{L}{2}, t\right) \quad (2.17)$$

Δ_p = écart par rapport à la concentration c_0 pour un potentiel extérieur appliqué .

$r_p = 0$ pour le blocage total .

$r_p = \infty$ si aucun blocage n'intervient .

Ceci est à rapprocher des équations de JAFFE (3)

Résultats .

* cas (0, 0) . Il correspond au cas (0, 0) de MACDONALD (24)

* * cas $(0, \infty)$. Pour fixer les idées nous supposons les porteurs négatifs bloqués et les porteurs positifs libres . On néglige la recombinaison des porteurs $k_2 c_0 = 0$. $\Delta(1/R)$ représente l'écart de la conductance par rapport à la conductance intrinsèque obtenue en haute fréquence .

$$\Delta\left(\frac{1}{R}\right) = C_\omega = \frac{e\mu_n c_0}{\sqrt{2} L^2} \left(\frac{D_p + D_n}{2D_p} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_n}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} = G_p \quad (2.18)$$

FRIAUF trouve, comme MACDONALD , que la capacité varie en $\omega^{-3/2}$

*** cas (r_p, r_n) . Blocage partiel.

Les résultats donnant C et $-\Delta(1/R)$ deviennent très compliqués . Ceux-ci donnés sous forme graphique (figure 5 à 8 de (1)) montrent que le comportement du

diélectrique est d'autant plus différent du comportement correspondant au cas, (0, 0) que r_p et r_n sont plus grands et que la fréquence est plus faible

3. APPLICATION D'UN POTENTIEL CONSTANT : REGIME STATIQUE

On applique au diélectrique une tension de polarisation continue V_0 pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre des porteurs soit établi. Puis on superpose à V_0 un signal alternatif de la forme $V_1 e^{i\omega t}$. Pour une tension V_0 il apparaît aux électrodes une charge Q_0 qui n'est pas proportionnelle à V_0 en général, car le régime n'est plus linéaire.

Si $V_1 \ll \frac{kT}{e}$ et $V_1 \ll V_0$, la répartition statique des porteurs est faiblement perturbée et les équations (2. 2, 3, 4, 5) sont alors linéarisées. On définit la capacité différentielle mesurée à la pulsation ω par :

$$C_{d\omega}(V_0) = \frac{Q_1}{V_1} = \frac{dQ_0}{dV_0} = \left(\frac{dQ}{dV} \right)_{V=V_0} \neq \frac{Q_0}{V_0} \quad (2.19)$$

On notera C_{d0} la capacité différentielle en très basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$) et $C_{d0}(0)$ la capacité statique (mesurée pour $eV_0 \leq kT$). Lorsque le phénomène est linéaire

$$C_{d\omega}(V_0) = Q_0/V_0$$

a - Calculs de J. HUCK (25, 26, 27, 28)

J. HUCK a étudié les solutions stationnaires (indépendantes du temps) des équations (2. 2, 3, 4, 5) sans faire d'hypothèses simplificatrices. Le système d'équations non linéaires se résout exactement en faisant intervenir les fonctions elliptiques de JACOBI (25)

* hypothèses

- Porteurs univalents.
- Dissociation totale
- Blocage total aux électrodes (0, 0)
- $V_1 \ll V_0$
- $C_{d\omega}(V_0)$ est mesurée à une fréquence suffisamment basse pour que l'on soit en deçà de la zone de dispersion due à la relaxation des porteurs $C_{d\omega}(V_0) = C_{d0}(V_0)$
- $V^* = \frac{eV_0}{4 kT}$

*Résultats

a - $V^* \ll 1$ Le potentiel appliqué est considéré comme une perturbation .

$$p(x) = c_0 \left[1 + 2V^* \frac{\text{sh} x/L_D}{\text{sh} M} \right] \quad (2.20)$$

$$n(x) = c_0 \left[1 - 2V^* \frac{\text{sh} x/L_D}{\text{sh} M} \right] \quad (2.21)$$

$$p(x) \cong n(x) \cong c_0$$

L'allure exponentielle des répartitions de $p(x)$ et $n(x)$ permet de parler d'une accumulation des porteurs au voisinage de la surface sur une distance de quelques longueurs de Debye . Le comportement de l'échantillon est celui d'un circuit linéaire purement capacitif de capacité : $C_{do}(V^*) = \frac{\epsilon}{L} M \coth M$ (2.22) si $M \ll 1$; $M \coth M \cong M$ et $C_{do}(V^*) = MC_g$ résultat identique à celui de MAC DONALD .

b - $V^* \gg 1$

La densité n_c des centres neutres s'annule et la séparation de porteurs devient totale . Le champ tend à devenir constant en volume et n'est que faiblement perturbé en surface . On montre plus précisément que le comportement sera atteint dès que :

$$V^* \gg \frac{M^2 N}{4 c_0} \quad \text{ou} \quad \frac{V_0}{L} \gg \frac{eNL}{\epsilon} \quad (2.23)$$

Le champ appliqué est grand par rapport au champ "dépolarisant" maximum que peuvent créer les charges produites par la dissociation totale des centres neutres . L'échantillon se comporte alors en circuit linéaire , il se produit un effet de saturation qui contribue à donner à la permittivité la valeur qu'elle posséderait en l'absence de blocage des porteurs .

$$C_{do}(V^*) = C_g = \epsilon / L \quad (2.24)$$

c - Variation de $C_{do}(V_0)$

Les différents domaines de variation sont représentés dans le tableau suivant (tableau I (28))

V^*	$V^* \ll 1$	$\text{sh } V^* \ll M$	$\text{sh } V^* \gg M$	$\text{sh } V^* = \frac{M^2}{\pi}$	$V^* \gg \frac{M^2}{\pi}$
$C_{do}(V^*)$	$M C_g$	$C_g M \cdot \text{ch } V^*$	$C_g M^4 e^{-2V^*}$	$2C_g$	C_g
$\epsilon_{do}(V^*)$	ϵM	$\epsilon M \text{ch } V^*$	$\epsilon M^4 e^{-2V^*}$	2ϵ	ϵ

$C_{do}(V^*)$ croît comme $\text{ch } V^*$ tant que $\text{sh } V^* \ll M$. Ensuite elle décroît et passe par un maximum pour des valeurs peu élevées de la tension (voisines du volt). L'existence de ce maximum n'a pas de signification physique précise puisqu'il s'agit de capacité différentielle. Le maximum est suivi d'une décroissance extrêmement rapide : $C_{do}(V^*) = \frac{\epsilon M^4}{L} \cdot e^{-2V^*}$, et pour $\text{sh } V^* = M^2/\pi$ la capacité est déjà de l'ordre de grandeur de celle mesurée en l'absence de charge d'espace. Il y a saturation.

4 - ELECTRODES TOTALEMENT BLOQUANTES - PROPRIETES ESSENTIELLES

En dépit de la complexité du problème de la charge d'espace, la condition d'un blocage total conduit à quelques résultats simples, qu'il est intéressant de considérer à deux points de vue :

- linéarité ou non linéarité du diélectrique.
- comparaison avec le processus de relaxation dipolaire.

$V^* \ll 1$ circuit linéaire.

- En régime transitoire les courants de charge et de décharge sont identiques et décroissent exponentiellement.

- En régime alternatif l'impédance ne dépend pas du potentiel appliqué et le circuit est un circuit de Debye. La distinction avec une relaxation dipolaire est possible à partir d'une étude en fonction de L ou de T .

* relaxation dipolaire

$C_0 = \epsilon / L$, fonction de L , $\tau_0 = A e^{U/kT}$ indépendant de L ;

U = Energie d'activation

**Charge d'espace.

$$C_0 = \epsilon / 2L_D \text{ indépendant de } L ; \tau_m = \frac{\epsilon L}{\sigma_{\infty} 2 L_D} \text{ fonction de } L .$$

V*intermédiaire : circuit non linéaire

- En régime continu , les courants de charge et de décharge sont différents.
- En régime alternatif , le problème n'a pas encore été résolu en raison précisément de sa non linéarité .

Il est intéressant de noter que la non linéarité apparaît très vite lorsque V_0 augmente : dès que V_0 n'est plus très petit devant $kT/e \cong 2,6 \cdot 10^{-2} V$. ($T=300^\circ K$).

La distinction avec une relaxation dipolaire est alors très nette ; un milieu contenant des dipôles de moment p ne perd sa linéarité que lorsque le champ appliqué est supérieur à $kT / p \cong 10^8 V.m^{-1}$. (Loi de Debye Langevin).

V** >> 1 , circuit à nouveau linéaire

L'effet de charge d'espace n'intervient plus. Cette saturation facilement atteinte (V_0 de quelques fractions à quelques centaines de volts) semble être un des caractères typiques de la polarisation par charge d'espace . Un résultat très significatif a été observé sur un solide : KCl, où sous une tension de 4 volts , la capacité différentielle (observée en basse fréquence) décroît d'une centaine de pF pour atteindre sa valeur géométrique , indépendante des impuretés (5) .

Les variations de $C_{d0} (V^*)$ paraissent susceptibles de fournir une distinction entre les trois types de polarisation : polarisation dipolaire, polarisation du type Maxwell-Wagner et polarisation par charge d'espace . La polarisation Maxwell-Wagner ou encore polarisation inter-faciale apparaît lorsque s'établissent des charges superficielles ; et elle reste donc, dans une gamme très étendue , un phénomène linéaire . La polarisation par charge d'espace , bien qu'elle présente un certain domaine de linéarité , d'ailleurs très étroit ($V^* \ll 1$) est essentiellement non linéaire , et l'application d'un potentiel peu élevé peut entraîner un phénomène de saturation .

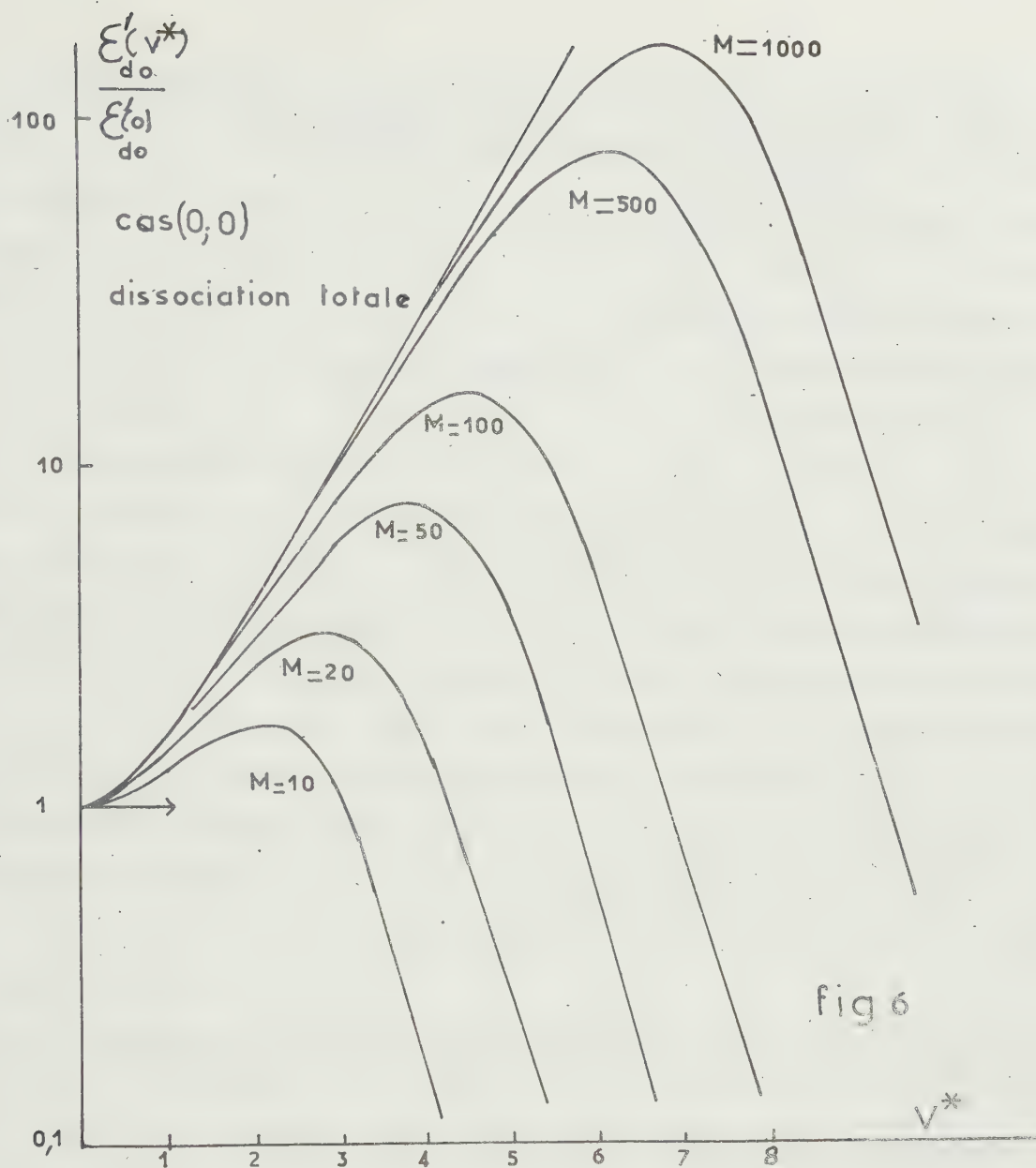


fig 6

	régime transitoire	régime permanent	$\varepsilon'(\omega)$ $\frac{d\omega}{d\omega}$	$\varepsilon'(v^*)$ $\frac{d\varepsilon'}{d\varepsilon}$	
(∞, ∞)	$j = j_\infty + (j_0 - j_\infty)e^{-\frac{t}{\tau_D}}$ 		$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon$ 		$C_0 = \frac{\varepsilon'(\omega)}{L} = \frac{\varepsilon}{L}$
$(0, 0)$			$\varepsilon'(\omega) = ME$ 		$C_0 = \text{constante}$

fig 7

5 - ABSENCE DE BLOCAGE DES PORTEURS ; REGIME OHMIQUE PARFAIT , ELECTRODES TOTALEMENT OUVERTES .

Dans la nomenclature de FRIAUF, cela revient à considérer le cas (∞, ∞) . Physiquement, cela signifie que les porteurs se déchargent librement aux électrodes avec une cinétique rapide . Un courant permanent s'établit alors , tandis que dans le régime stationnaire correspondant au blocage le courant est nul :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{loi d'Ohm}) \quad (2.25)$$

$$\sigma = \sigma_{\infty} = e(p \cdot \mu_p + n \cdot \mu_n) \quad (\text{conductivité intrinsèque du milieu})$$

Dans ce cas la permittivité différentielle du milieu est indépendante de ω et de V_0 . Les réponses du diélectrique aux différents régimes : transitoire, permanent, alternatif et tension de polarisation continue sont tout à fait différentes des réponses obtenues dans le cas $(0,0)$. On peut résumer et comparer les deux cas extrêmes $(0,0)$ et (∞, ∞) sous forme de tableau (figure 7)

On peut penser légitimement que les réponses expérimentales ne correspondent pas exactement à l'un ou l'autre de ces deux schémas. Il s'agit maintenant d'étudier le comportement de l'acétone et de comparer avec les schémas théoriques existants .

1.3 - MECANISMES DE CONDUCTION DANS LES DIELECTRIQUES LIQUIDES

1. LA CONDUCTIVITE DES DIELECTRIQUES LIQUIDES

Lorsqu'on applique un champ continu E_0 à un diélectrique liquide on assiste généralement à une décroissance du courant au cours du temps . Appelons σ_c la conductivité mesurée sous champ continu :

$$\sigma_c = \frac{j(t)}{E_0} \quad (3.1)$$

La valeur de σ_c dépend de E_0 et du temps depuis lequel la tension est appliquée . Il est notamment difficile de définir un régime permanent ou stationnaire, car $j(t)$ fluctue toujours sans atteindre véritablement une valeur $j(\infty)$ indépendante de t . Il est encore plus troublant de constater que σ_0 , pour un même liquide pris dans des conditions de pureté comparables , peut varier de plusieurs décades (29).

Même la reproductibilité pour le même échantillon, le même expérimentateur, et les mêmes appareils laisse à désirer. Un bref aperçu des valeurs de la conductivité de l'acétone mesurée par différents auteurs permet d'estimer la dispersion des résultats.

CARVALLO (1914)	$\sigma = 1,25 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
KENDALL & CROSS (1920)	$\sigma = 6,25 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
SATA (1926)	$\sigma = 2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
SHARBAUGH (1968)	$\sigma = 5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

L'étude de la conduction des diélectriques liquides a connu un nouveau développement avec la mise au point des procédés d'épuration ionique utilisant les résines synthétiques et l'électrodialyse à l'aide de membranes à perméabilité sélective, (10, 11, 13). Cette dernière technique permet d'obtenir des conductivités de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La différence de conductivité trouvée avec ou sans électrodialyse montre que l'influence des électrodes est considérable. Les propriétés du diélectrique apparaissent ainsi très différentes selon qu'on l'étudie entre électrodes métalliques, ou entre électrodes membranes.

Plus généralement les paramètres qui déterminent la conductivité d'un diélectrique liquide sont :

- La présence d'impuretés électrolytiques. Notamment l'eau, qui est une source importante de porteurs du fait de son autodissociation et de son pouvoir ionisant. La conductivité du diélectrique varie considérablement selon sa teneur en eau ; par exemple l'hexane séché sur sodium et placé dans un milieu anhydre a une conductivité $\sigma = 10^{-19} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mais quand il est saturé d'eau, $\sigma = 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le problème de la relation entre la conductivité et la teneur en eau a été étudié par SHARBAUGH (30) et j'y reviendrai pour l'acétone.

- La présence de poussières. On appelle "poussières" des particules non solubles dans le diélectrique considéré et dont les dimensions sont grandes par rapport aux dimensions moléculaires. La présence de ces poussières peut avoir une influence déterminante sur la valeur de la conductivité en provoquant une forte inhomogénéité du champ.

- La présence de gaz dissous (O_2 , CO_2 , ...) Pour l'eau parfaitement dégazée la conductivité limite vaut $5,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. mais, dans la pratique on trouve des conductivités dix ou cent fois plus élevées .

- La dissociation des molécules d'impuretés.

- L'influence des rayons cosmiques ayant un effet ionisant.

- L'émission électronique à la cathode causée par l'application du champ (le travail d'extraction de l'électron du métal à l'interface métal-diélectrique est abaissé). Ceci se produit dans les champs élevés, où l'électrode devient injectrice .

- L'auto-dissociation du diélectrique liquide .

- La nature du contact diélectrique - électrode.

2. CONDUCTION ET POLARISATION DES DIELECTRIQUES LIQUIDES

Le comportement du diélectrique dépend fortement des moments dipolaires de la molécule et on peut distinguer deux cas :

a - les liquides non polaires. (moment dipolaire nul) Hexane, benzène, CCl_4

Ces liquides , dont l'hexane est le type , peuvent être traités au point de vue diélectrique, comme des gaz de densité élevée dont la dissociation naturelle est nulle à la température ambiante , lorsqu'ils sont placés à l'abri de tout rayonnement ionisant . Ils ionisent eux-mêmes très peu les impuretés électrolytiques qu'ils contiennent , la solvatation étant pratiquement inexistante et la constante diélectrique faible (voisine de deux). Leur purification électrique est aisée et leur conductivité tend rapidement vers zéro (sous champs faibles). Exemple : l'hexane $\epsilon = 2$; $\sigma = 10^{-19}$ à $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il a d'ailleurs été démontré que la conductivité ionique résiduelle est due à la très faible quantité d'eau qu'ils renferment , celle-ci étant seule capable d'ioniser les impuretés dissoutes .

On peut préciser cela en définissant l'enthalpie libre d'ionisation, $\Delta G_{\text{ionisation}}$ du diélectrique . L'ionisation dans un milieu diélectrique homogène d'une molécule quelconque en deux ions de signes contraires nécessite l'apport

d'une certaine énergie, qui dépend à la fois de la structure de la molécule et des propriétés macroscopiques du milieu où s'effectue la dissociation. Les variations de l'énergie d'ionisation en fonction de la température T permettent d'exprimer $\Delta G_{ion.}$ sous la forme suivante :

$$\Delta G_{ion.} = A + \frac{B}{\epsilon(T)} \quad (3.2)$$

$B/\epsilon(T)$ est la contribution d'origine électrostatique .

A est un terme de valence indépendant de T et de ϵ

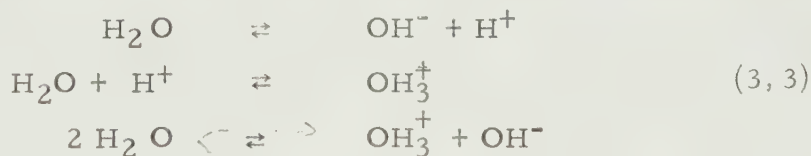
Dans le cas des diélectriques non polaires $\Delta G_{ion.}$ est très élevé, car A est grand par suite de la stabilité chimique de la molécule (Hexane, Benzène) et ϵ petit . $\epsilon_{hexane} = 1,9$; $\epsilon_{benzène} = 2,2$.

En résumé , ces liquides peuvent être dits inertes car ils sont à la fois non ionisés et non ionisants .

b - Les liquides polaires . Il est habituel de les répartir en deux classes selon qu'ils sont ou non ionisés spontanément .

* les liquides très polaires ionisés Ex : H_2O $\epsilon = 80$, Méthanol $\epsilon = 31,2$, éthanol $\epsilon = 25,8$.

L'exemple le plus typique est la réaction d'auto-protolyse de l'eau , qui conduit à la création du couple acide - base au sens de BRONSTED .



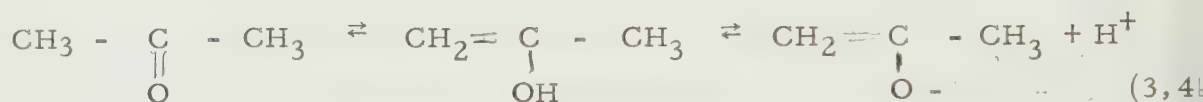
De tels solvants ont une conductivité minimale limite ou conductivité intrinsèque déterminée par la réaction équilibrée d'auto-dissociation . En résumé, le liquide s'ionisant lui-même joue à la fois le rôle de solvant et de soluté ; l'énergie d'agitation thermique est alors du même ordre de grandeur que $\Delta G_{ion.}$, ce qui nécessite que les termes A et B soient tous deux suffisamment petits . Pour ces corps la limite inférieure de conductivité se trouve être une caractéristique du liquide pur .

Ex: H_2O $\sigma_{limite} = 5,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. calculée à partir des conductivités équivalentes des ions OH^- et H^+ .

** les liquides très polaires non ou peu ionisés . Exemple : nitrobenzène.

La stabilité moléculaire de ces liquides se traduit, comme pour les solvants inertes, par une composante non électrostatique de l'énergie d'ionisation dont la valeur est très grande ; ils s'en différencient cependant par leur qualité de solvant ionisant due à leur permittivité élevée . Leur conductivité semblerait résulter uniquement de la présence d'impuretés de nature électrolytique . Dans le cas de l'acétone , l'existence d'énolates permet d'envisager une conductivité limite intrinsèque qui résulterait de la dissociation de l'acétone sous forme éno-

(36) :



Cependant les conductivités minimales observées expérimentalement correspondent à différents états de pureté, et on peut seulement estimer que la conductivité limite est inférieure à $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (37) . Les mesures que nous avons effectuées montrent qu'elle est inférieure à $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Pour une étude de la polarisation par charges d'espace , l'acétone joue ainsi le rôle d'un support dont la conductivité , en utilisant les techniques de l'électrodialyse , peut varier dans une gamme très étendue , depuis $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (acétone commerciale) jusqu'à $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (acétone désionisée) . Inversement une connaissance approfondie de cette polarisation, pourrait permettre, d'apprécier quelle est l'importance de la conductivité intrinsèque dans le domaine où la conductivité totale est inférieure à $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

II^e PARTIE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II . I CELLULES DE MESURE

1 - CELLULES FERISOL

Type CS 601 . La cellule CS 601 est un condensateur cylindrique à influence totale , possédant un jeu de 4 électrodes centrales , ce qui permet de régler la distance inter-électrodes à 1 mm - 3 mm - 6 mm . Elle contient de 11 à 19 cm³ de liquide, et sa capacité à vide varie de 1 à 35 pF . La cellule est isolée sur "Kel F" . Sa résistance d'isolement , de l'ordre de $10^{12} \Omega$ la rend inadaptée à l'étude des très bons diélectriques (comme l'hexane et le benzène) mais convient bien à l'étude de l'acétone . Sa construction en acier inoxydable type NS 22 S la rend inattaquable à la plupart des liquides corrosifs, d'autre part son coefficient de dilatation est très faible . L'embase de la cellule isole thermiquement celle-ci du reste de l'appareillage de mesures diélectriques . Elle possède aussi une réserve, ce qui permet d'utiliser des liquides très volatils comme l'acétone . Avant de procéder au montage toutes les pièces sont soigneusement nettoyées , d'abord avec un solvant non polaire (le benzène) puis après séchage , avec de l'acétone technique ; le ringage final utilisant une partie de l'acétone purifiée destinée à la mesure .

La cellule est placée dans une étuve à atmosphère désséchée par P_2O_5 et silicagel .

Type CS 701 . Elle est constituée par un condensateur plan dont l'électrode inférieure est fixe et l'électrode supérieure mobile à l'aide d'une vis micrométrique . La surface des électrodes est de $14,62 \text{ cm}^2$. La distance inter-électrode L peut varier continument de $100 \mu\text{m}$ à quelques millimètres . Avant toute mesure et surtout pour les faibles valeurs de L il faut réétalonner la cellule, et ceci s'opère facilement grâce à un système de débrayage de la commande de la vis micrométrique dès que les deux électrodes sont en contact . Les deux cellules sont utilisables avec le Q mètre FERISOL du type M 803 A qui fonctionne en H.F. ($50 \text{ kHz} < f < 70 \text{ MHz}$) avec le pont d'impédance en B.F. , ainsi qu'en T.B.F et en régime continu .

2 - CELLULE ELECTRODIALYTIQUE : type KE 4010.

La description et le fonctionnement seront étudiés ultérieurement (cf. III . 1)

3 - LIQUIDES

J'avais à ma disposition de l'acétone MERCK et FLUKA spectroscopiquement pure qualité "puriss" . J'ai utilisé l'acétone MERCK qui, sans autre traitement possédait une résistivité plus élevée .

II. 2 APPAREILLAGE ET TECHNIQUES DE MESURE .

Les mesures sont effectuées dans 4 domaines de fréquences distinctes s'étendant de 0 à 1 M Hz .

1 - MESURES EN CONTINU

Les sources de tension sont des alimentations stabilisées de gammes variables : PHILIPS PE 1510 (0 - 35 V) - METRIX HT 2503 (0 - 3 kV)
SAMES type E 3001 (0 - 40 kV)

L'appareil mesureur de base est l'électromètre KEITHLEY modèle 602. Il peut servir comme voltmètre (gamme 10^{-3} à 10 V ; impédance d'entrée $10^{14} \Omega$ shuntée par une capacité de 20 pF) ou comme picoampèremètre. La gamme de mesure s'étend de 0,3 A à 10^{-14} A. Il est caractérisé par un bruit de fond de $\pm 3 \cdot 10^{-15}$ A. Le KEITHLEY 602 possède une bonne stabilité de zéro ce qui permet des mesures précises sans réajustement. La dérive du zéro est inférieure à $50 \mu V$ par heure. L'appareil est également muni de deux sorties (± 1 V ; ± 1 mA) qui peuvent alimenter des enregistreurs ou des oscilloscopes quelque soit l'échelle utilisée.

2 - MESURES EN T.B.F $5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz} < f < 0,1 \text{ Hz}$.

Montage. La source utilisée est le générateur T.B.F. CRC (type GB 64) associé au KEITHLEY 602 et à l'enregistreur HEWLETT PACKARD (7035 B) selon le montage reproduit figure 8.

Principe des mesures.

Le générateur continu fournit la tension de polarisation continue V_0 et le générateur T.B.F. le signal alternatif de la forme $V_1 e^{i\omega t}$. Ce montage permet de mesurer les valeurs différentielles de ϵ' et ϵ'' . La mesure est relevée après que la tension V_0 ait été appliquée pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre des porteurs soit atteint (j'ai pris systématiquement dix minutes) et on module avec le signal alternatif. Quand le régime est linéaire ($V_1 \ll V_0 \ll \frac{kT}{e}$), l'échantillon est alors traversé par un courant I :

$$I = i_0 + i_{\omega} = i_0 + i_1 e^{i(\omega t + \Phi)} \quad (2.1)$$

$$V = V_0 + V_{\omega} = V_0 + V_1 e^{i\omega t} \quad (2.2)$$

Les courbes de Lissajoux obtenues en portant i_{ω} en ordonnées et V_{ω} en abscisse sont des ellipses (figure 9) qui permettent de déterminer le déphasage Φ entre i_{ω} et V_{ω} ainsi que la permittivité différentielle.

$$\tan \Phi = \frac{1}{\tan \delta} \cdot \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad (2.3)$$

$$i_{\omega} = \gamma V_{\omega} = i \omega C_g (\epsilon' - i \epsilon'') V_{\omega} \quad (2.4)$$

$$\epsilon' = \frac{\sin \Phi}{\omega C_g} \left(\frac{di}{dV} \right) V = V_0 = \epsilon'_{d\omega} (V_0) \quad (2.5)$$

$$\epsilon'' = \frac{\cos \Phi}{\omega C_g} \left(\frac{di}{dV} \right) V = V_0 = \epsilon''_{d\omega} (V_0) \quad (2.6)$$

Il est absolument nécessaire, pour la validité des mesures, que les retards introduits par chacune des voies d'enregistrement soient négligeables devant la période du phénomène. Il faut également que l'électromètre prévu pour travailler en régime continu n'introduise pas de retard. Ces conditions font que l'on doit se borner à utiliser des fréquences inférieures à 0,1 Hz. La précision des mesures dépend de la précision sur i_0 , V_0 et C_g ; mais en fait elle est surtout limitée par l'erreur commise sur $\sin \Phi$. Pour les très grandes et pour les très faibles valeurs de $\sin \Phi$ toute mesure devient ainsi impossible, car entachée d'une erreur importante :

$\frac{\Delta(\sin \Phi)}{\sin \Phi} < 5\%$ si $0,1 < \sin \Phi < 0,8$. $\frac{\Delta(\sin \Phi)}{\sin \Phi}$ varie progressivement de 10% à 50%, lorsque $\sin \Phi < 0,1$ ou $\sin \Phi > 0,8$.

Pour les mesures faites avec une tension de polarisation V_0 l'erreur s'accroît encore car le régime n'étant plus linéaire, il apparaît des harmoniques qui produisent une distorsion des ellipses.

3 - MESURES EN B.F. 20 Hz < f < 20 kHz.

Les mesures ont été faites à l'aide du pont GENERAL RADIO type 1650 B, qui est muni d'un générateur interne fonctionnant à 1 kHz. On peut utiliser deux catégories de montages suivant les valeurs de $\tan \delta$ (figure 10)

Le pont peut aussi être utilisé avec un générateur B.F. externe qui délivre un signal de fréquence comprise entre 20 Hz et 20 kHz. Le détecteur interne conçu pour 1 kHz devient alors peu sensible et il faut utiliser dans la branche médiane du pont un amplificateur sélectif (GENERAL RADIO type 1232 A). Pour les fréquences les plus basses les mesures deviennent difficiles en raison des courants parasites notamment à 50 Hz. De plus on atteint la limite d'utilisation du pont et les mesures faites au-dessous de 100 Hz sont fortement entachées d'erreur. On peut également superposer une tension de polarisation V_0 au signal alternatif et mesurer ainsi les grandeurs différentielles pour

fig 8

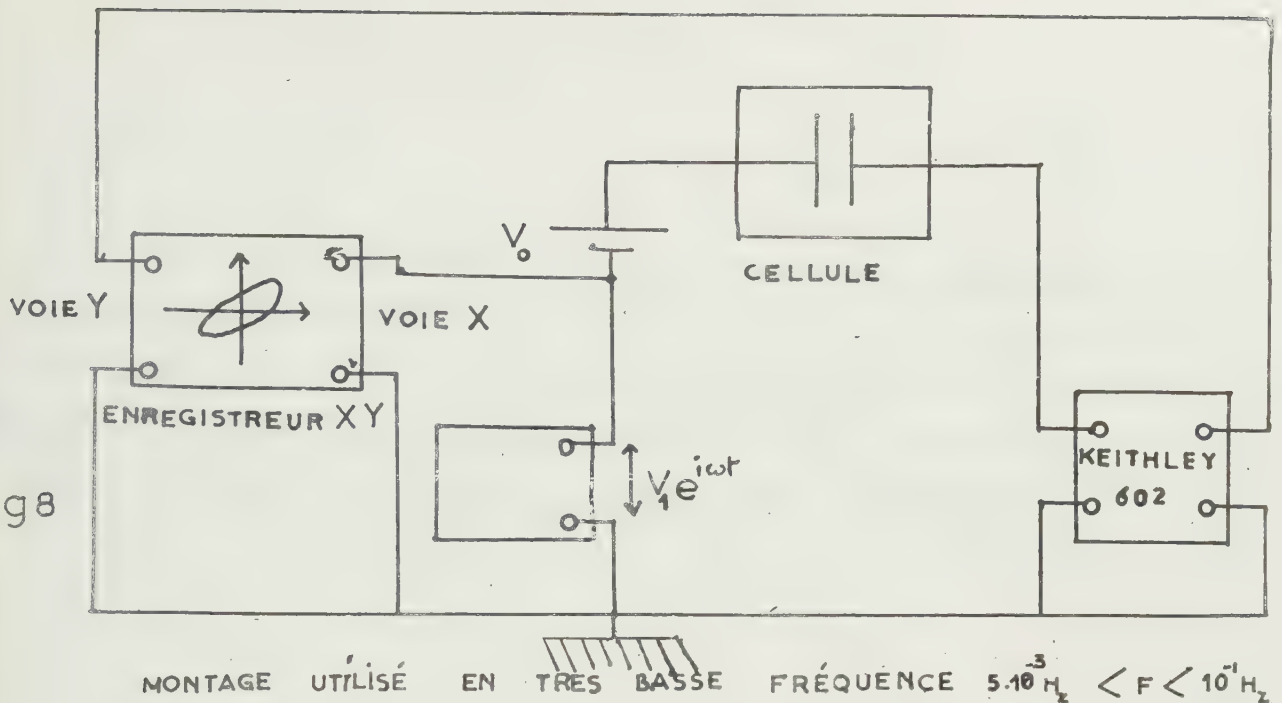


fig 9

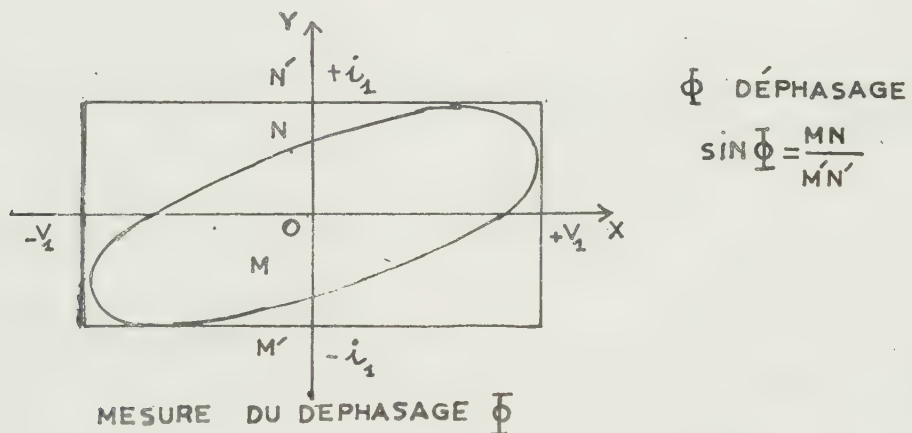
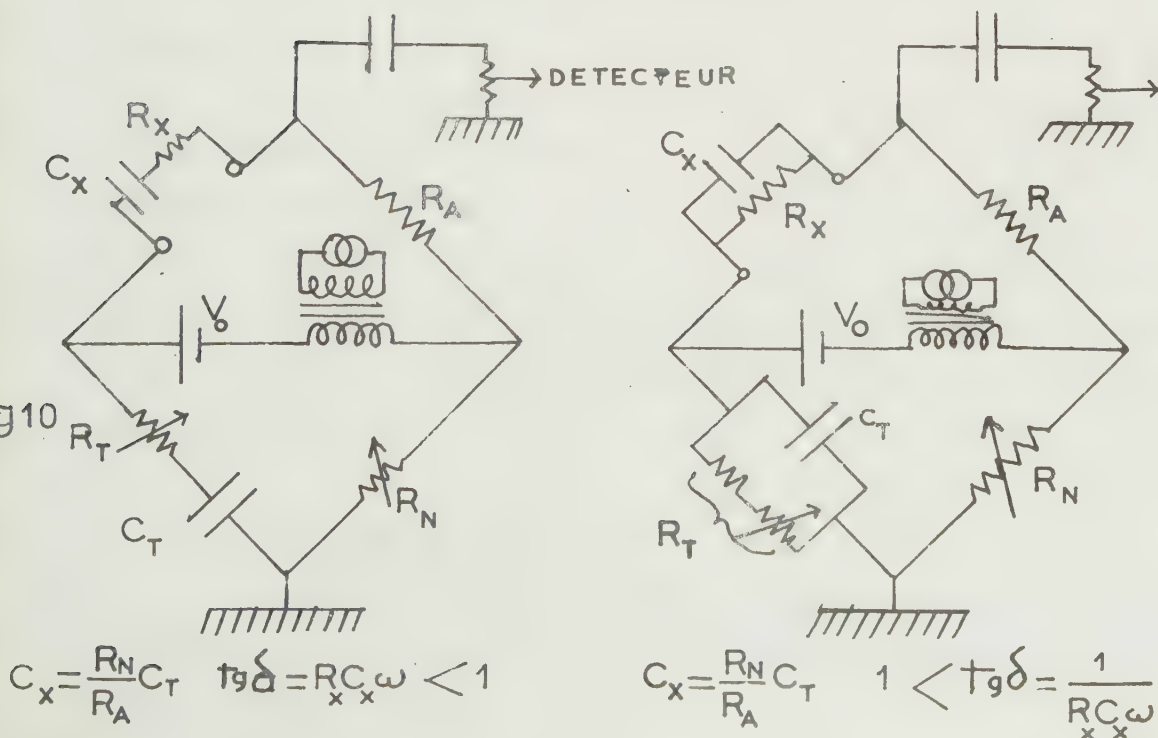


fig 10



MONTAGES UTILISÉS EN BASSE FRÉQUENCE $20 \text{ Hz} < F < 20 \text{ kHz}$

$$0 < V_0 < 600 \text{ V.}$$

4 - MESURES EN H. F. $50 \text{ kHz} < f < 70 \text{ MHz.}$

Les mesures sont faites avec le Q mètre FERISOL M.803 A et la cellule CS 601 . La gamme de $\text{tg } \delta$ mesurable est de 10^{-4} à 10^{-1} . Dans le domaine de fréquence utilisé les effets de charge d'espace sont inappréciables et on peut ainsi mesurer la conductivité σ_∞ de l'acétone et la permittivité , soit $\epsilon' = 21$.

III^e PARTIE

PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'ACETONE

A - MESURES EFFECTUEES AVEC DES ELECTRODES METALLIQUES

III. 1 REGIME TRANSITOIRE ET PERMANENT.

1 - REGIME TRANSITOIRE .

On enregistre le courant de charge en fonction du temps et l'on soustrait de $j(t)$ la valeur j_{∞} obtenue pour $t \rightarrow \infty$, (figure 11), $j - j_{\infty} = A t^{-n}$; A et n sont indépendants de t .

L'allure polynômiale et non exponentielle du courant de charge en fonction du temps montre que pour $V_0 = 1$ V le phénomène de conduction n'est pas linéaire . On peut expliquer ceci par la formation progressive de la charge d'espace qui entraîne une diminution de la conductivité . Le fait que j_{∞} soit mesurable et non nul montre que le contact diélectrique -électrode n'est pas totalement bloquant . Les électrodes ne sont cependant pas "ouvertes" et les contacts ne sont pas ohmiques .

2 - REGIME PERMANENT

J'ai déjà signalé la difficulté concernant la définition du régime permanent . En effet $j(t)$ varie toujours avec t ; BRIERE a admis que le régime permanent

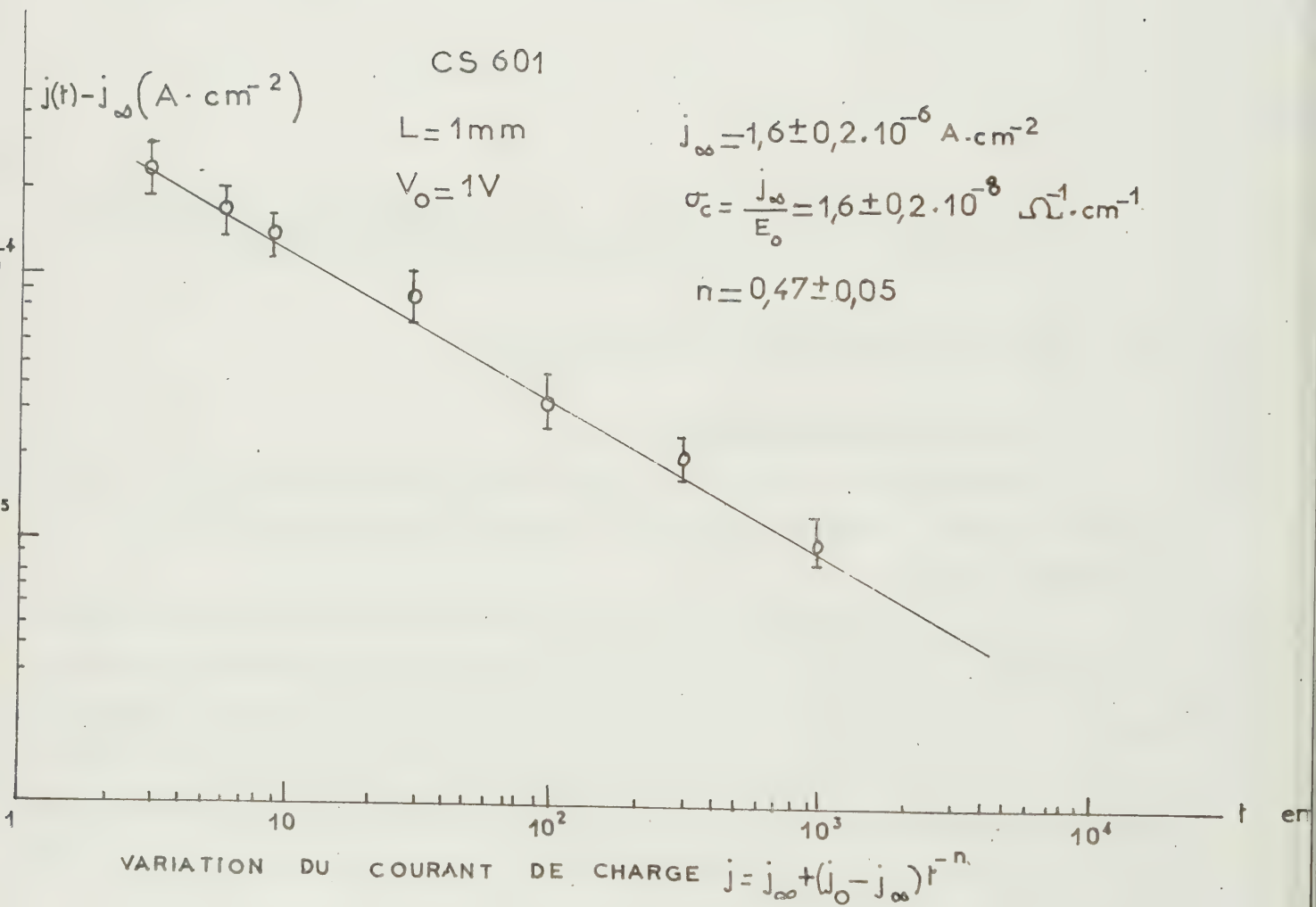
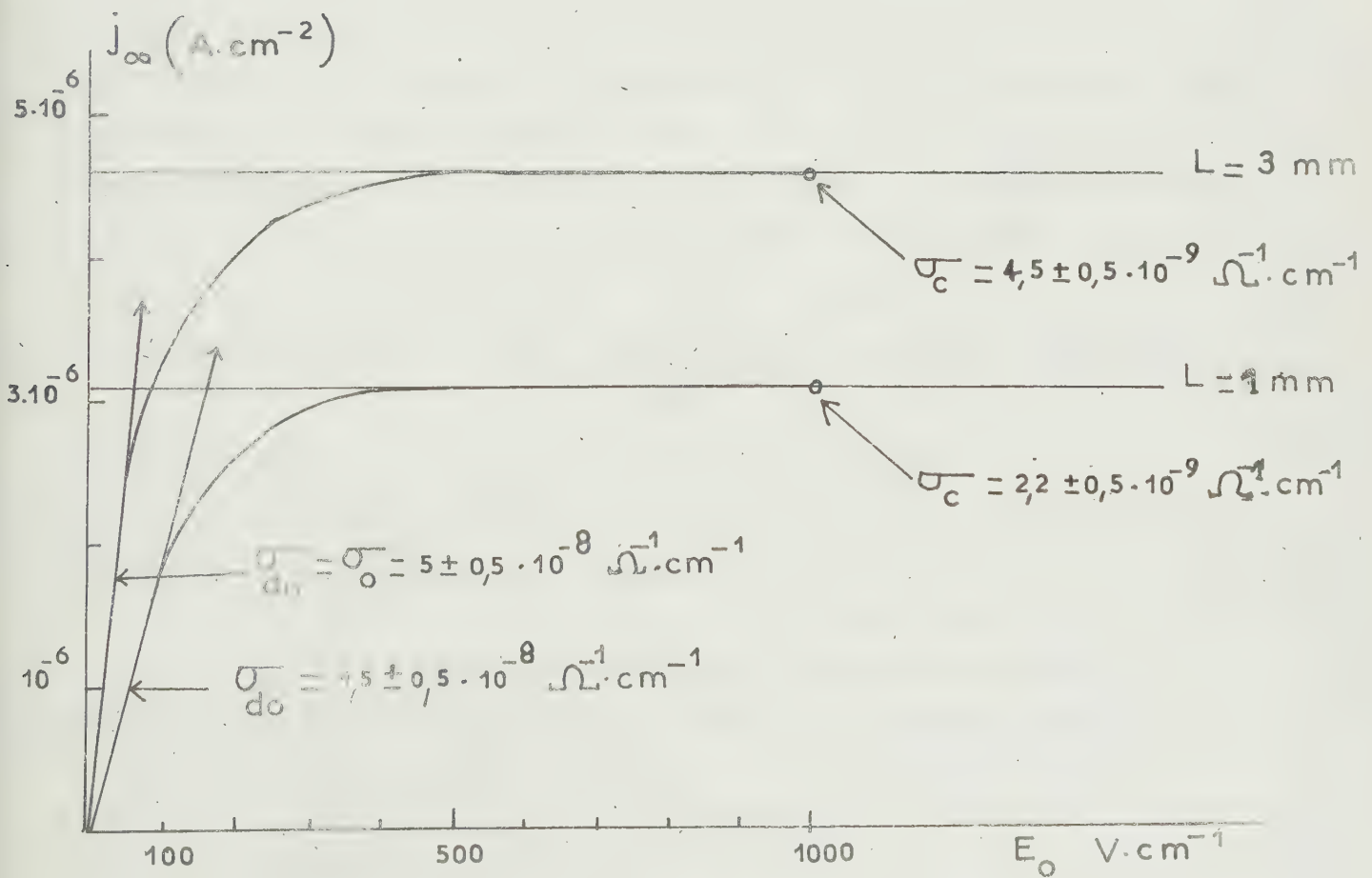
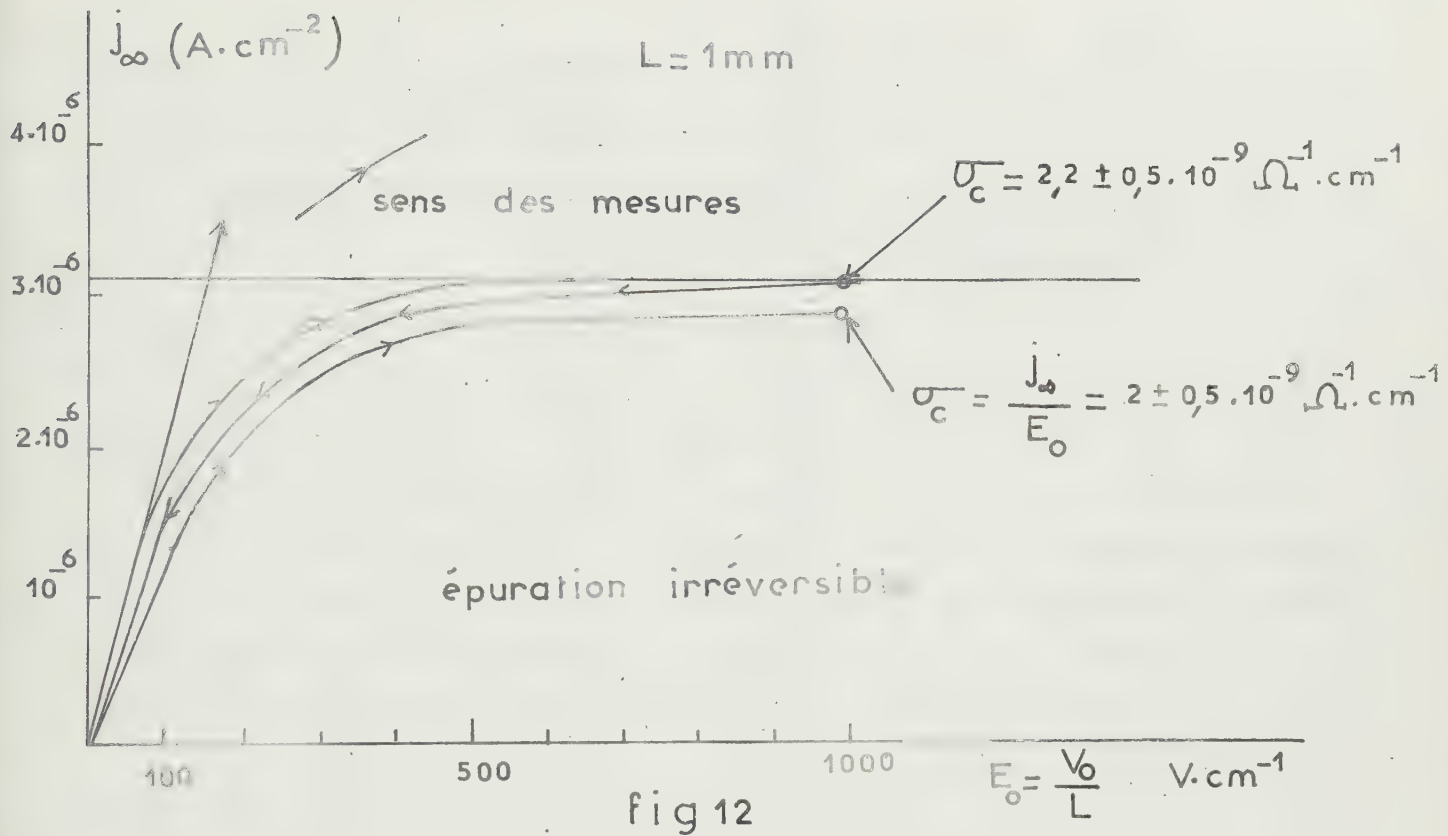


fig 11



était atteint lorsque les fluctuations de j sont inférieures à 2% . Ceci est réalisé pour l'acétone après une durée de 10 mn. et on pose $j(10\text{mn.}) = j_{\infty}$ (figure 12)

3 - ETUDE DE LA REVERSIBILITE DE LA CONDUCTIVITE DE L'ACETONE EN REGIME PERMANENT .

La figure 12 rend compte de la reproductivité des mesures . Les mesures ne sont pas exactement réversibles et les résultats montrent qu'il y a épuration électrique de l'acétone ; par suite des réactions électrochimiques doivent avoir lieu aux électrodes (oxydation anodique et réduction cathodique). On constate effectivement qu'il en est bien ainsi, car après annulation de V_0 il subsiste aux bornes de la cellule une f.c.e.m. de l'ordre du volt . De ce point de vue l'acétone se comporte comme un électrolyte (32). D'autre part la caractéristique n'est pas linéaire (contact non ohmique) et en champ faible ($E < 1000 \text{ V/cm.}$) il apparaît un palier pour $L = 1 \text{ mm}$ et $L = 3 \text{ mm}$.

Les pentes des tangentes aux courbes lorsque E_0 tend vers zéro nous donnent les valeurs des conductivités différentielles en régime continu pour des champs évanescents . Les valeurs dépendent de l'épaisseur de l'échantillon et il est clair que ces valeurs ne rendent pas compte de la conductivité intrinsèque de l'échantillon. Quand L augmente $\sigma_{\text{eff}}(0)$ augmente. Ceci est qualitativement en accord avec les résultats de JAFFÉ (3) .

III - 2. SPECTRE DE PERMITTIVITE COMPLEXE (mesures en champ faible).

On utilise le même liquide pour deux épaisseurs L . Dans les deux cas la conductivité intrinsèque σ_{∞} garde la même valeur . La variation de l'épaisseur permet de voir un défilement du spectre, ce qui permet de conclure à un type de polarisation par charge d'espace .

L'échantillon est soumis à deux types de signaux :

- régime alternatif sans tension de polarisation ($V_0 = 0$; $V_1 = 10^{-2} \text{ V} \leq kT/e$) avec $T = 293^\circ\text{K}$.

CS 601 L=1mm $\theta=20^{\circ}\text{C}$

I points expérimentaux

$$\sigma_{\infty} = 1,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\tau_0 = \frac{\epsilon}{\sigma_{\infty}} = 12 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

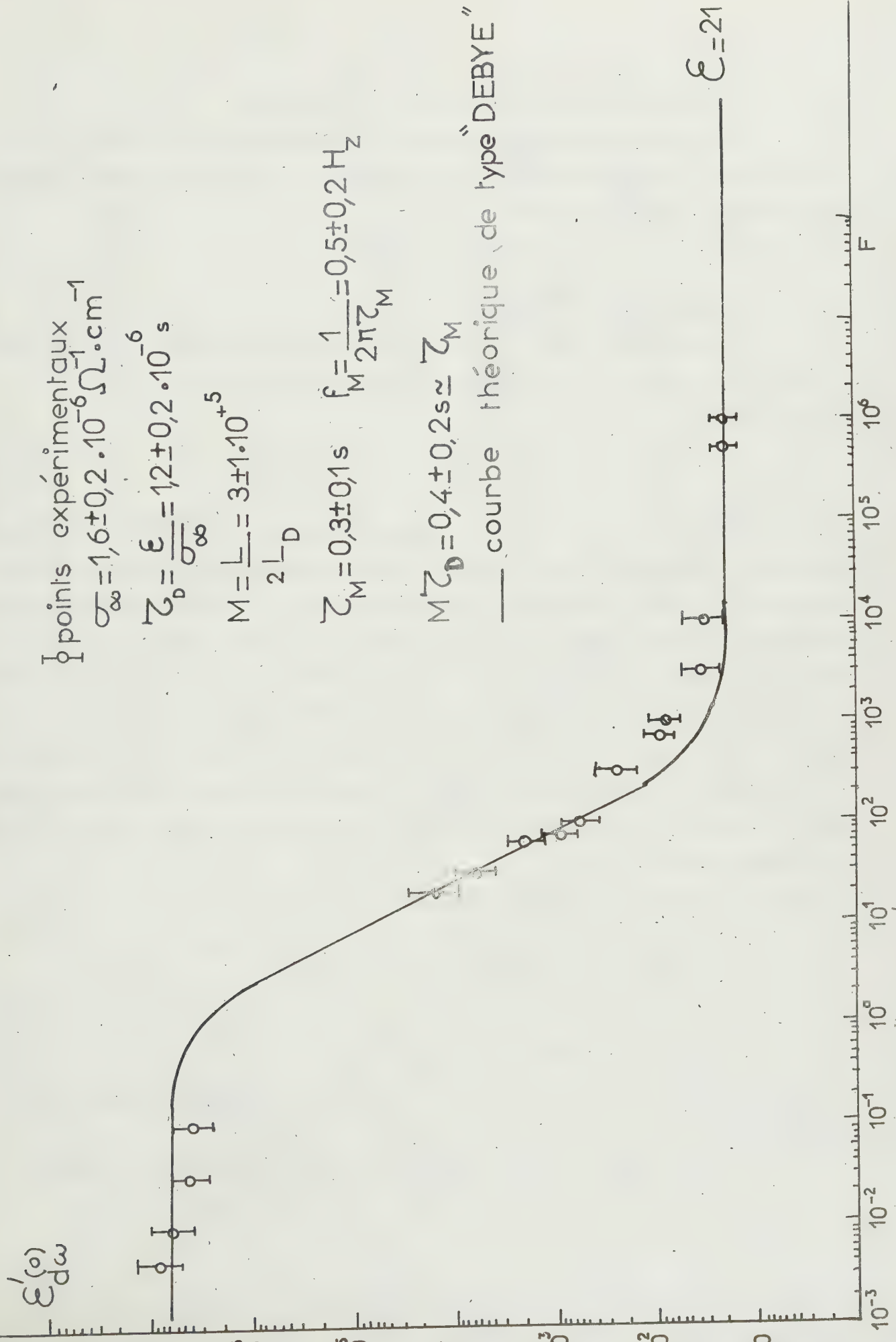
$$M = \frac{L}{2L_D} = 3 \pm 1 \cdot 10^{+5}$$

$2L_D$

$$\tau_M = 0,3 \pm 0,1 \text{ s} \quad f_M = \frac{1}{2\pi\tau_M} = 0,5 \pm 0,2 \text{ Hz}$$

$$M\tau_D = 0,4 \pm 0,2 \text{ s} \approx \tau_M$$

— courbe théorique de type "DEBYE"



VARIATION DE $\epsilon'_{dw}(\omega)$ EN FONCTION DE LA FREQUENCE fig14

- régime alternatif avec tension de polarisation.

L'amplitude du signal alternatif est suffisamment faible pour que l'on se trouve dans les conditions définies par FRIAUF (1) et MACDONALD (24) à savoir un signal faiblement perturbatif .

J'ai travaillé à la température ambiante $\theta \cong 20^\circ\text{C}$.

1. $L = 1 \text{ mm.} = 1000 \mu\text{m}$

La figure 14 montre que la permittivité différentielle suit approximativement une dispersion du type Debye à temps de relaxation unique .

On peut écrire :

$$\epsilon'_{d\omega}(0) = \epsilon + \frac{\epsilon'_{do}(0) - \epsilon}{1 + \omega^2 \tau_M^2} = \epsilon + \frac{(M - 1)\epsilon}{1 + \omega^2 \tau_M^2}$$

La courbe dépend entièrement de deux paramètres τ_M et $\frac{\epsilon'_{do}(0) - \epsilon}{\epsilon} = M = L/2L_D$. Ceux-ci ont été calculés numériquement par une méthode des moindres carrés à l'aide de la calculatrice OLIVETTI PROGRAMMA 101 . Comme l'indique la figure 14, les points expérimentaux sont très proches de la courbe théorique . Dans le cas d'un blocage total des porteurs (cas (0,0) on a effectivement un spectre de Debye , et de plus τ_M est relié au temps de relaxation diélectrique de l'échantillon $\tau_D = \epsilon/\sigma_\infty$ par la relation $\tau_M = M \tau_D$. Ceci est également réalisé aux erreurs expérimentales près . Il conviendrait avec un appareillage plus précis de mesurer la permittivité à des pulsations $\omega \gg 1/\tau_D$ ($f \gg 1,3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$) afin de préciser si l'on obtient une variation en $\omega^{-3/2}$.

Le tableau I résume l'ensemble des mesures .

$$M = \frac{L}{2L_D} = \frac{L}{2} \left[\frac{\epsilon kT}{2 e^2 c_0} \right]^{\frac{1}{2}} = 3 \pm 1 \cdot 10^5$$

$$L_D = 17 \pm 5 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 4 \pm 2 \cdot 10^{18} \text{ porteurs cm}^{-3}$$

On peut également déterminer τ_M et M à partir de la composante imaginaire de la permittivité différentielle :

$$\epsilon''_d = \frac{\sigma_{do}(0)}{\omega} + \frac{(\epsilon'_{do}(0) - \epsilon) \omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2} = \frac{\sigma_{do}(0)}{\omega} + \frac{\epsilon (M - 1) \omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2}$$

— courbe théorique

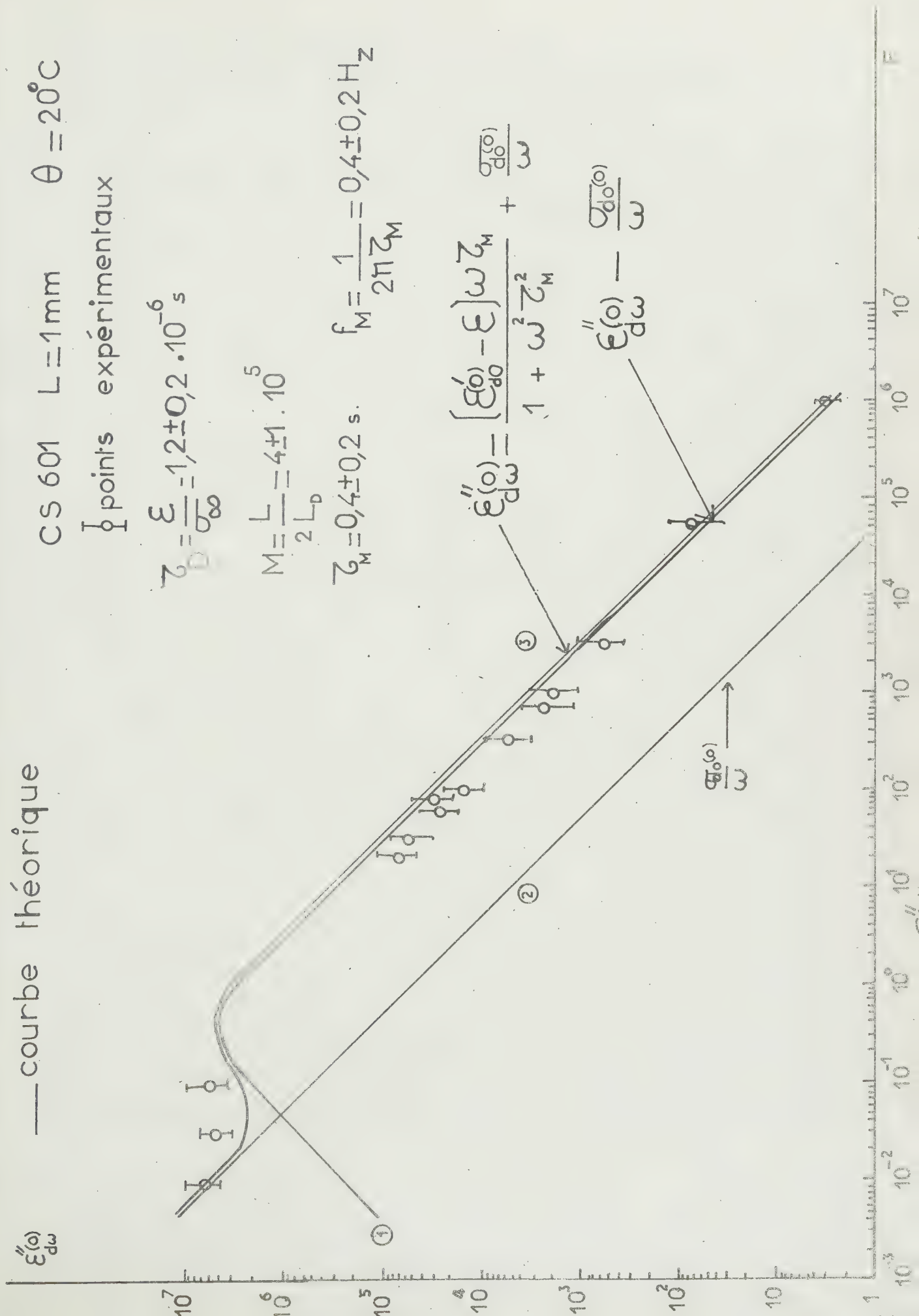
CS 601 L=1mm $\theta = 20^\circ\text{C}$

points expérimentaux

$$\tau_D = \frac{\varepsilon}{\sigma_\infty} = 1,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$M = \frac{L}{2L_p} = 4 \pm 1 \cdot 10^5$$

$$\tau_M = 0,4 \pm 0,2 \text{ s} \quad f_M = \frac{1}{2\pi\tau_M} = 0,4 \pm 0,2 \text{ Hz}$$



CS 601 L=3mm $\theta=20^{\circ}\text{C}$

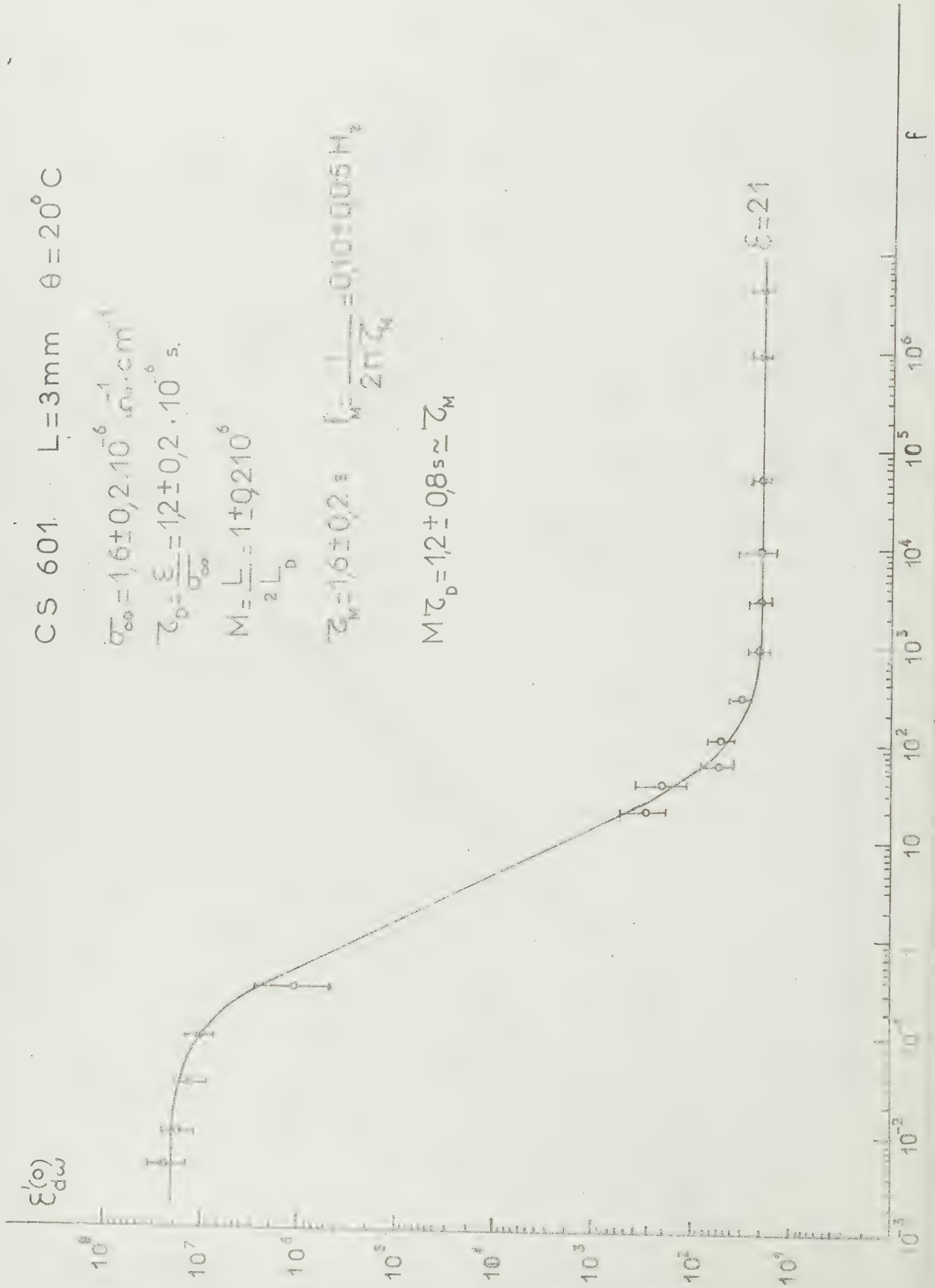
$$\sigma_{\infty} = 1,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$\tau_0 = \frac{\xi}{\sigma_{\infty}} = 12 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$M = \frac{L}{2L_D} = 1 \pm 0,2 \cdot 10^6$$

$$\tau_M = 1,6 \pm 0,2 : \tau_M = \frac{1}{2\pi\tau_0} = 0,10 \pm 0,05 \text{ Hz}$$

$$M\tau_D = 12 \pm 0,8 \text{ s} \approx \tau_M$$



Le terme $\sigma_{d0}(0)$ rend compte des pertes en régime continu (fig. 13). A l'aide de la calculatrice et d'une méthode des moindres carrés on détermine τ_M et M . (figure 15)

L = 1 mm	$\tau_M(s)$	$f_M = \frac{1}{2} \pi \tau_M(Hz)$	M	$\tau_D \cdot M(s)$
par ϵ'_d	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	3 ± 1.10^5	$0,4 \pm 0,2$
par ϵ''_d	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	4 ± 1.10^5	$0,5 \pm 0,2$

Tableau I

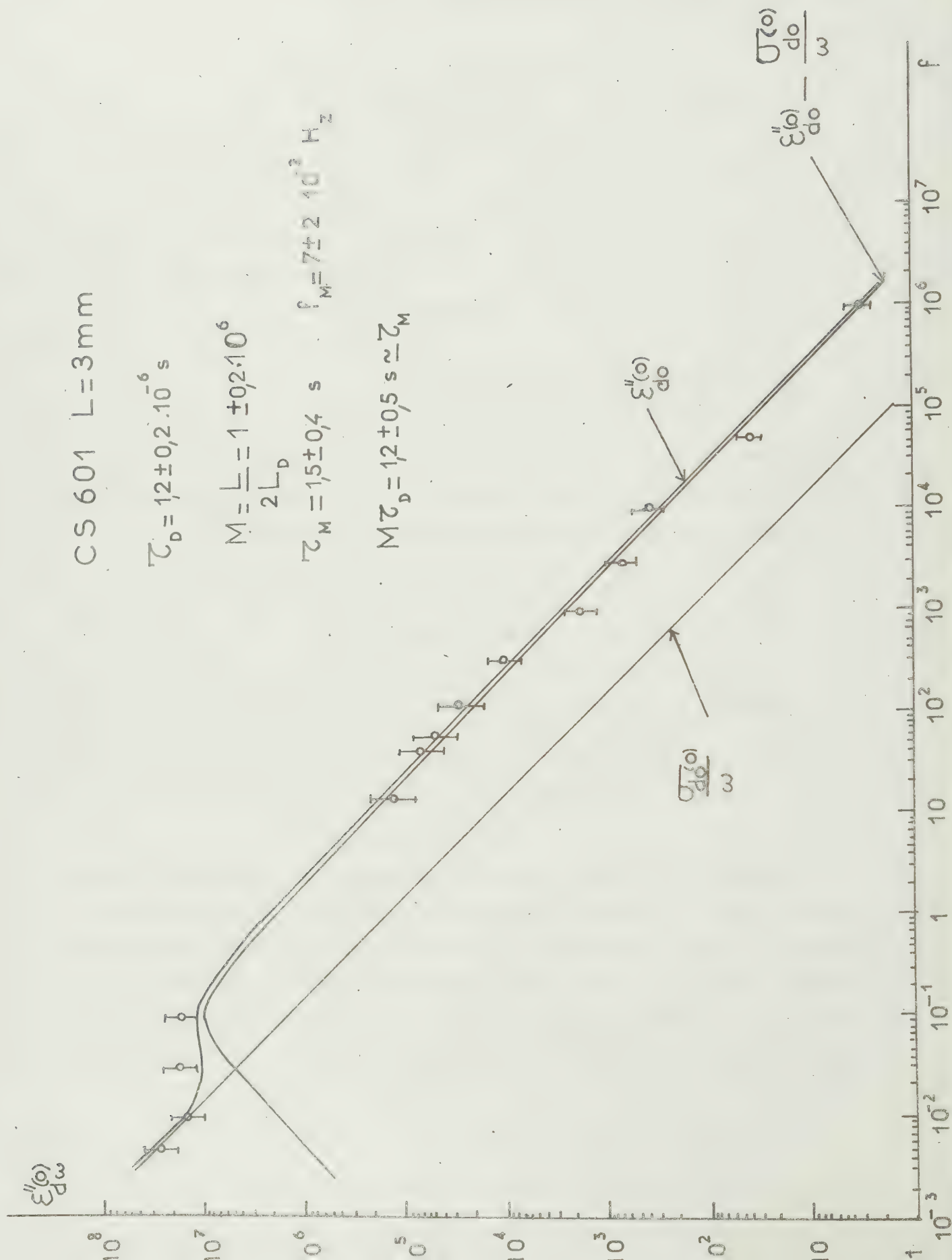
2 - L = 3 mm . figures 16 et 17

Nous utilisons le même liquide c'est à dire que dans les deux cas τ_D a la même valeur , il en est de même de σ_{∞} , c_o et L_D . Nous retrouvons des courbes analogues pour ϵ'_d et ϵ''_d et nous déterminons numériquement τ_M et M . Les résultats sont les suivants :

L = 3mm	$\tau_M(s)$	$f_M = \frac{1}{2} \pi \tau_M(Hz)$	M	$\tau_D \cdot M(s)$
par ϵ'_d	$1,6 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,05$	$1 \pm 0,2.10^6$	$1,2 \pm 0,8$
par ϵ''_d	$1,5 \pm 0,4$	$0,07 \pm 0,02$	$1 \pm 0,2.10^6$	$1,2 \pm 0,5$

Tableau II

Il apparaît un déplacement de la fréquence de relaxation des porteurs quand L varie . En effet, si L augmente, f_M diminue . Dans le cas limite où L tend vers l'infini, la fréquence f_M est rejetée très loin vers les fréquences infiniment petites et le plus souvent l'expérience décèle une montée de la permittivité, sans apparition d'un palier vers les très basses fréquences . JACOB et MAYCOCK (5) ont effectivement trouvé que la permittivité variait avec la fré-



quence et l'épaisseur d'un cristal de Kbr mais ils n'ont pas mis en évidence un palier aux fréquences qu'ils utilisent ; ($f > 20$ Hz)

Pour les liquides très bons isolants comme l'hexane et le benzène, liquides non polaires , τ_D peut atteindre de fortes valeurs .

Ex : hexane	$\sigma_m (\Omega^{-1}cm^{-1})$	10^{-14}	10^{-16}	10^{-20}
$\epsilon = 2$	$\tau_D (s)$	18	$1800 \pm 30mn$	$1,8 \cdot 10^7 \cong 200 \text{jours}$

Par contre $M = \frac{L}{2 L_D} = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2 e^2 c_o}{\epsilon k T}}$ est nettement plus faible que les valeurs trouvées pour des corps tels que l'acétone (liquides polaires). En effet c_o peut être très petit, par suite on peut avoir $M \cong 1$ et : $\tau_M \cong \tau_D$ peut être très grand, et la fréquence de relaxation des porteurs f_M est rejetée vers les très basses fréquences .

Ex : pour l'hexane $\sigma_\infty = 10^{-20} \Omega^{-1}cm^{-1}$; $M \cong 1 \rightarrow \tau_D = \tau_M = 1,8 \cdot 10^7 s$.

$$f_M = 1/2\pi\tau_M = 5,5 \cdot 10^{-8} Hz.$$

Cette fréquence est inaccessible avec les générateurs actuels .

$$3 - \text{ETUDE de } tg \delta \quad tg \delta(\omega) = \frac{\epsilon''_{d\omega}(0, L)}{\epsilon'_{d\omega}(0, L)}$$

Dans le cas d'un spectre de Debye, la fréquence de relaxation f_M est reliée à la fréquence $f_{tg \delta_{max}}$, fréquence à laquelle $tg \delta$ passe par un maximum, par la formule : $f_{tg \delta_{max}} = f_M \sqrt{M}$

$$f_M = \frac{1}{2\pi\tau_M} = \frac{1}{2\pi\tau_D M} \rightarrow f_{tg \delta_{max}} = \frac{\sqrt{2 L_D}}{2\pi\tau_D} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}}$$

$f_{tg \delta_{max}} \cdot \sqrt{L}$ doit être constant .

Comme l'indique le tableau ci-dessous les différentes conditions qui permettent de conclure à un comportement de Debye sont réalisées

	$f_M (hz)$	M	$f_M \sqrt{M} (Hz)$	$f_{tg \delta_{max}} (Hz)$	$f_{tg \delta_{max}} \sqrt{L} (Lmm)$
$L = 1mm$	$0,5 \pm 0,2$	$3 \pm 1 \cdot 10^5$	220 ± 60	180 ± 20	180 ± 20
$L = 3mm$	$0,1 \pm 0,05$	$1 \pm 2 \cdot 10^6$	100 ± 60	80 ± 20	140 ± 20

Tableau III

CS 601

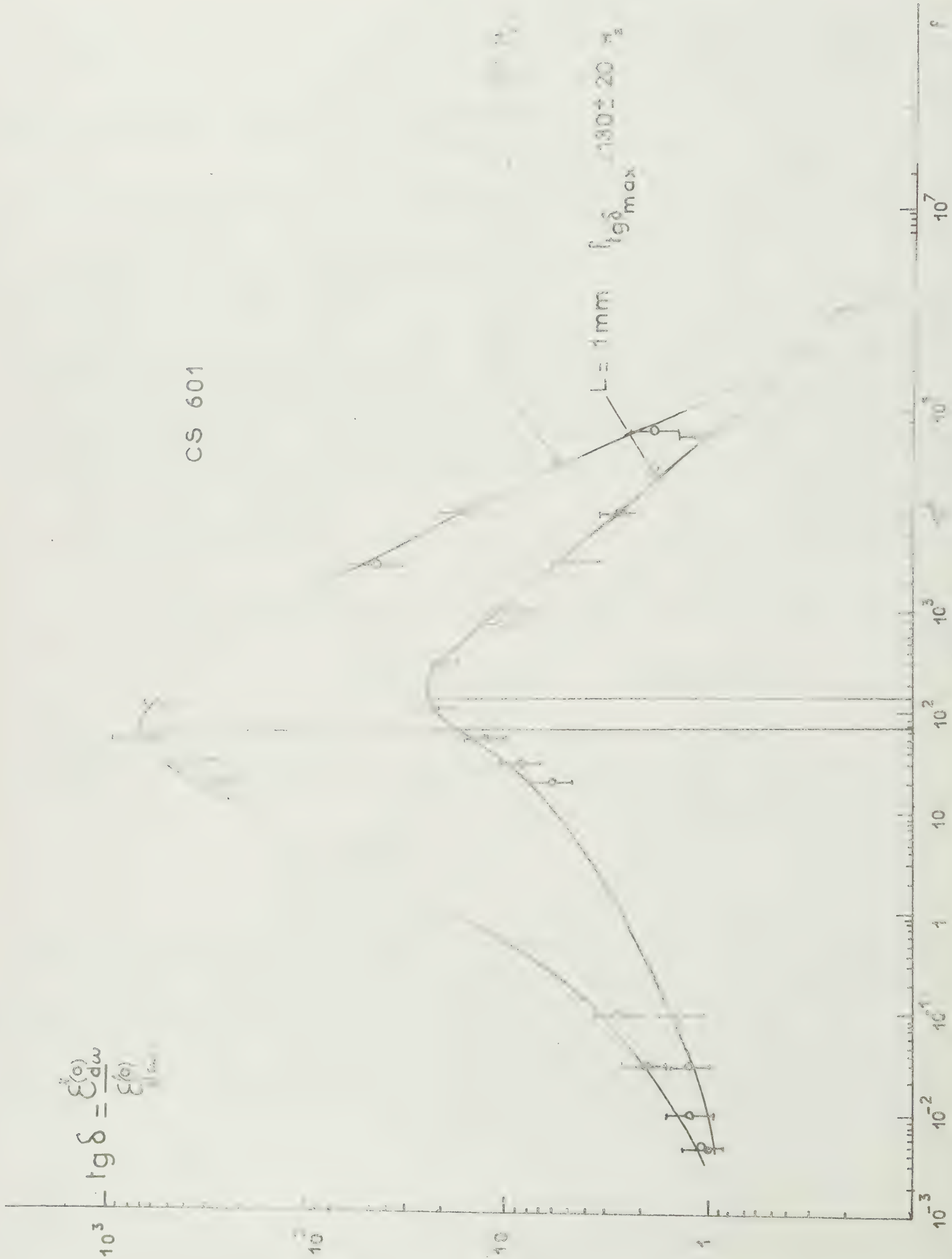


FIG. 48

Comme l'indique la figure 18 les erreurs commises sur $f \operatorname{tg} \delta_{\max}$ sont importantes, mais on peut constater un accord quantitatif satisfaisant avec le cas (0,0). Vers les très basses fréquences ($f < 0,1 \text{ Hz}$) les courbes expérimentales indiquent des valeurs de $\operatorname{tg} \delta$ plus élevées que celles prévues par la loi de Debye. En fait, à ces fréquences, $\operatorname{tg} \delta$ est la somme de deux termes :

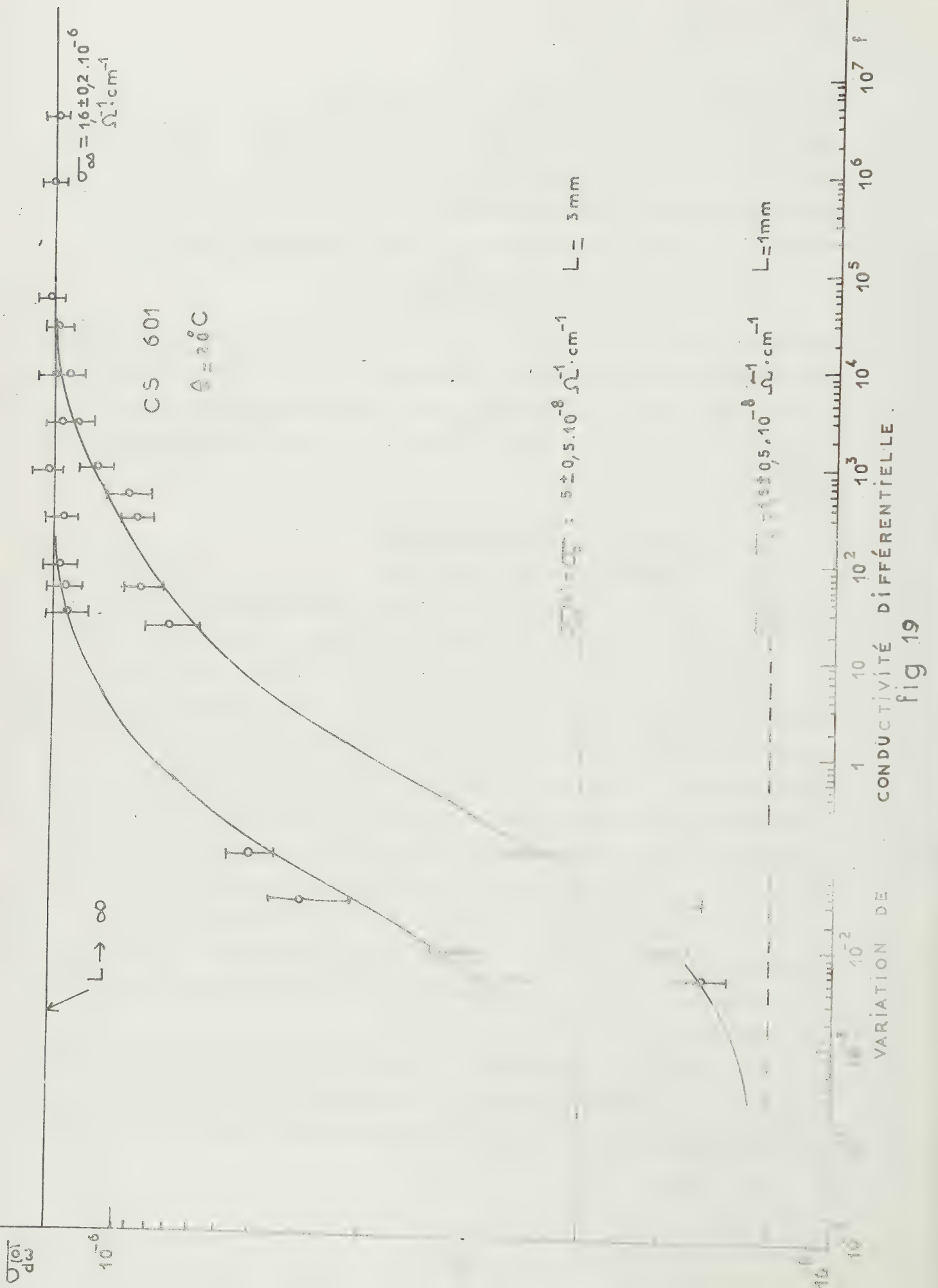
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma_{\text{do}}(0)}{\epsilon \omega} + \frac{\epsilon (M - 1) \omega \tau_M}{\epsilon (M + \omega^2 \tau_M^2)}$$

Le premier terme rend compte des pertes de conductivité en régime continu. On peut penser qu'aux fréquences inférieures à $5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ $\operatorname{tg} \delta$ augmente quand la fréquence diminue. Le terme $\sigma_{\text{do}}(0)/\epsilon \omega$ devient prépondérant vers les basses fréquences et la courbe $\operatorname{tg} \delta$ doit être dans ce cas une courbe descendante de pente -1.

4 - ETUDE DE LA CONDUCTIVITE

Cette étude permet de se rendre compte que la conductivité peut varier considérablement avec les conditions expérimentales. Il convient de préciser, en général, quelles sont la fréquence utilisée, l'épaisseur de l'échantillon, l'amplitude et la forme du signal appliqué au liquide. Pour mesurer la conductivité intrinsèque σ_{∞} de l'acétone, il faut utiliser des fréquences suffisamment élevées ($f = 1 \text{ MHz}$) ou des épaisseurs de liquide importantes ($L \rightarrow \infty$). La figure 19 montre que l'on peut mesurer σ_{∞} à des fréquences d'autant plus basses que L est grand. Si L devient petit (en fait $L > L_D$) alors les effets de charge d'espace apparaissent encore en H.F. et dans ce cas la résistance "apparente" du liquide augmente. Lorsque le blocage est total, et que f tend vers zéro, on devrait alors trouver $\sigma_{\text{do}}(0) = 0$ et $\sigma_{\infty} \neq 0$. On peut remarquer que si les mesures effectuées sur l'acétone ne correspondent pas exactement au cas (0,0), cependant les variations de ϵ'_d et ϵ''_d indiquent que nous sommes certainement proches de ces conditions.

Ces remarques nous amènent à rappeler que la mesure de la conductivité du diélectrique en régime continu n'a pas une signification précise, s'il se produit un blocage des porteurs, puisque la formation de la charge d'espace vient masquer



les propriétés intrinsèques du liquide . On peut cependant éviter cette difficulté en travaillant, non plus avec des échelons de tension, mais avec des impulsions en forme de créneaux , dont la durée est suffisamment faible pour que la charge d'espace n'ait pas le temps de s'établir . A partir du courant obtenu dans ces conditions , on peut alors mesurer σ_{∞} .

La situation est différente de celle que l'on rencontre habituellement en électrochimie , domaine où l'on effectue souvent des mesures conductimétriques au voisinage de 1 kHz . L'épaisseur du liquide utilisé dans les cellules conductimétriques est de l'ordre du centimètre , voire même de plusieurs, et les liquides employés sont généralement des électrolytes ; $\sigma_{d\infty}(0)$ ne décroît alors sensiblement qu'à des fréquences inférieures à 1 kHz . Il n'en est pas de même avec l'acétone, puisque la conductivité, mesurée à 1 kHz, d'un échantillon d'épaisseur égale à 1 mm diffère notablement de σ_{∞} .

III. 3 SPECTRE DE LA PERMITTIVITE MESUREE SOUS UNE TENSION DE POLARISATION V_0

L'étude théorique du comportement des diélectriques liquides a été exposée dans la première partie (II. 3). L'étude expérimentale porte sur des échantillons identiques d'épaisseur 100 et 1000 microns .

$$1 - L = 1000 \mu m$$

Il s'agit tout d'abord de travailler dans les conditions expérimentales proches de celles qui sont nécessaires à la linéarisation des équations (I.2. 2, 4, 4, 5) .

Ceci est réalisé en prenant $V_1 \ll V_0$ et $V_1 = 10^{-2} V \cong kT/e$.

La figure 20 donne l'allure générale des spectres obtenus sous différentes tensions. Il apparaît nettement que la permittivité différentielle diminue lorsque V_0 dépasse un certain seuil . L'allure générale du spectre change peu, mais le point d'inflexion se déplace vers les fréquences élevées au fur et à mesure que V_0 augmente . Le phénomène de saturation, qui se traduit par $\epsilon'_{d\omega}(V^*) \cong \epsilon'$, intervient à des fréquences d'autant plus faibles que V_0 est plus intense .

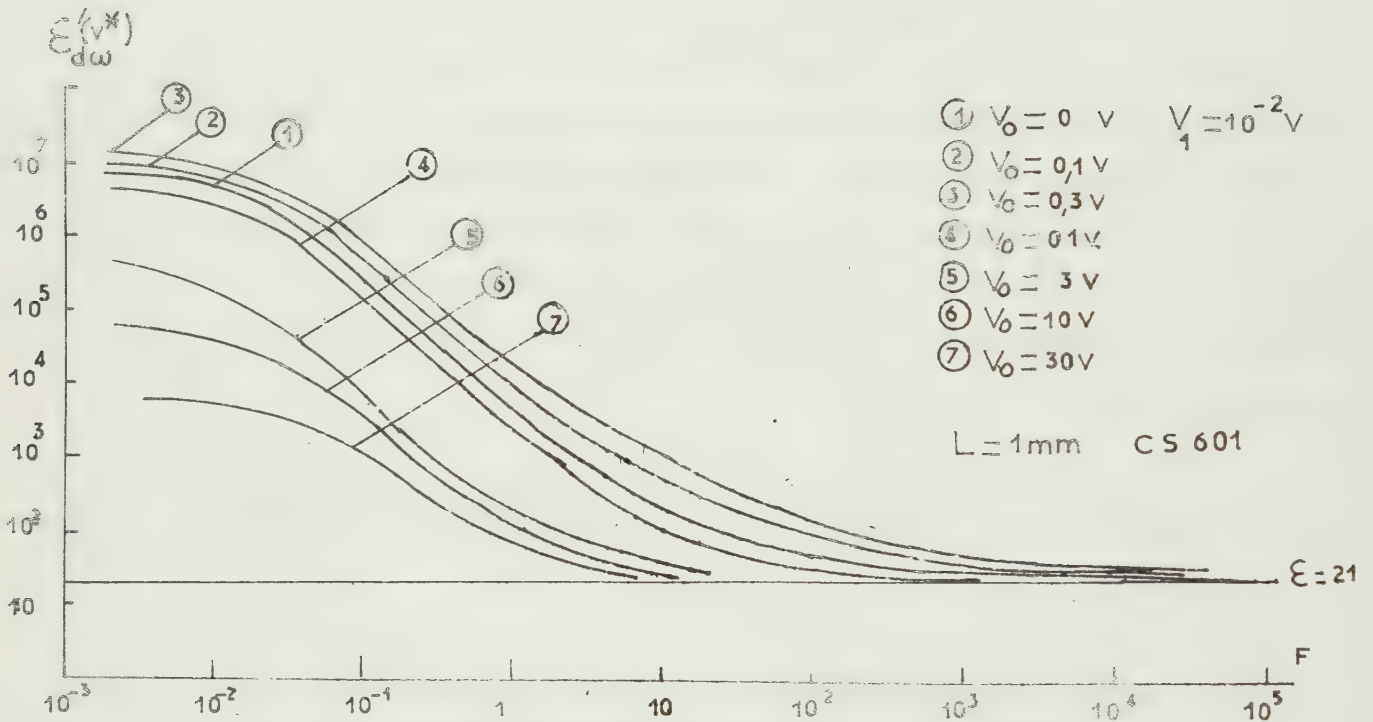


fig 20

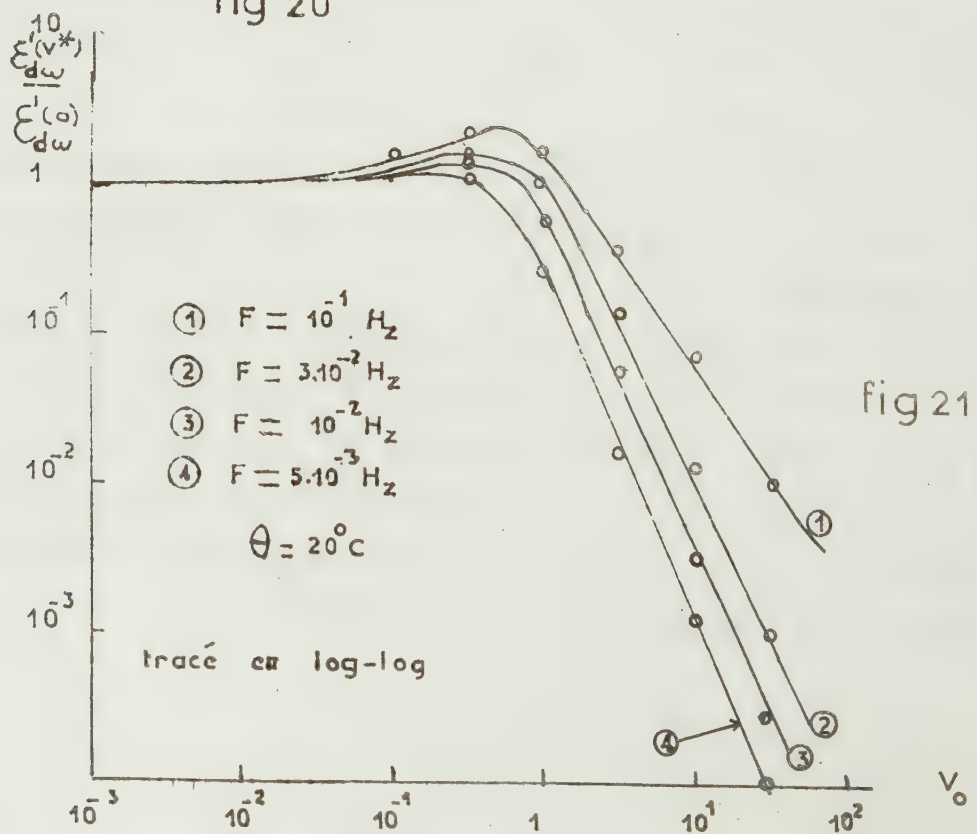


fig 21

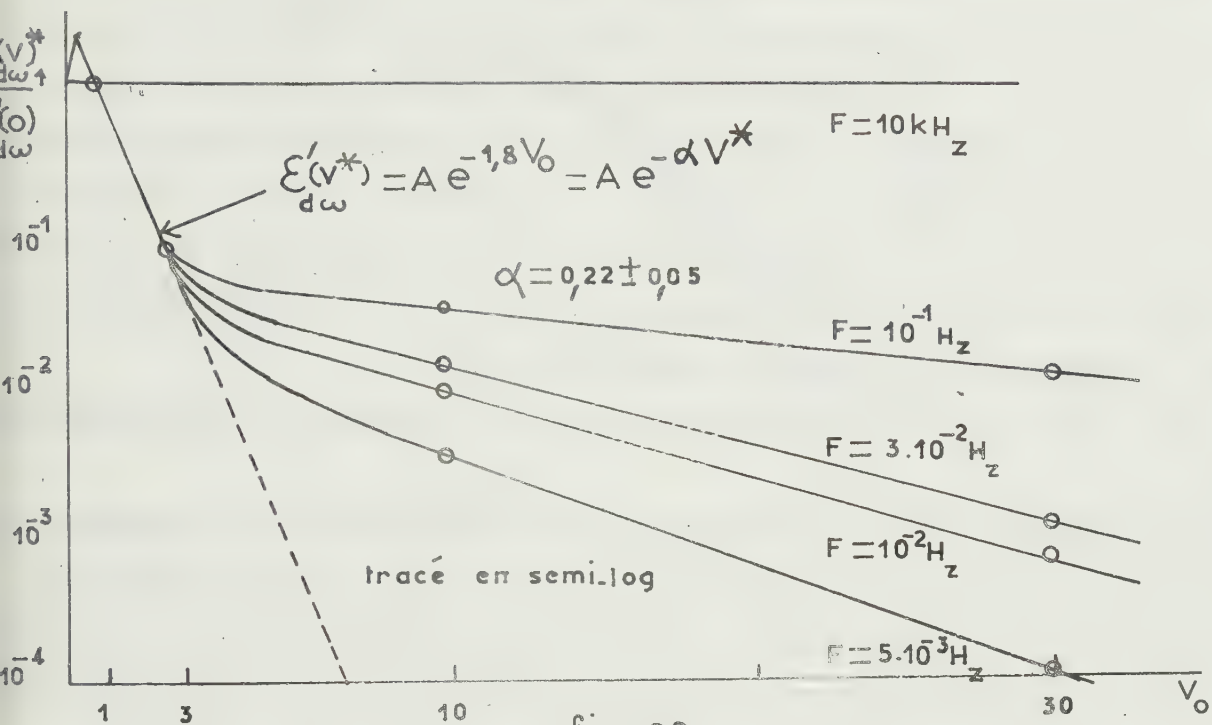
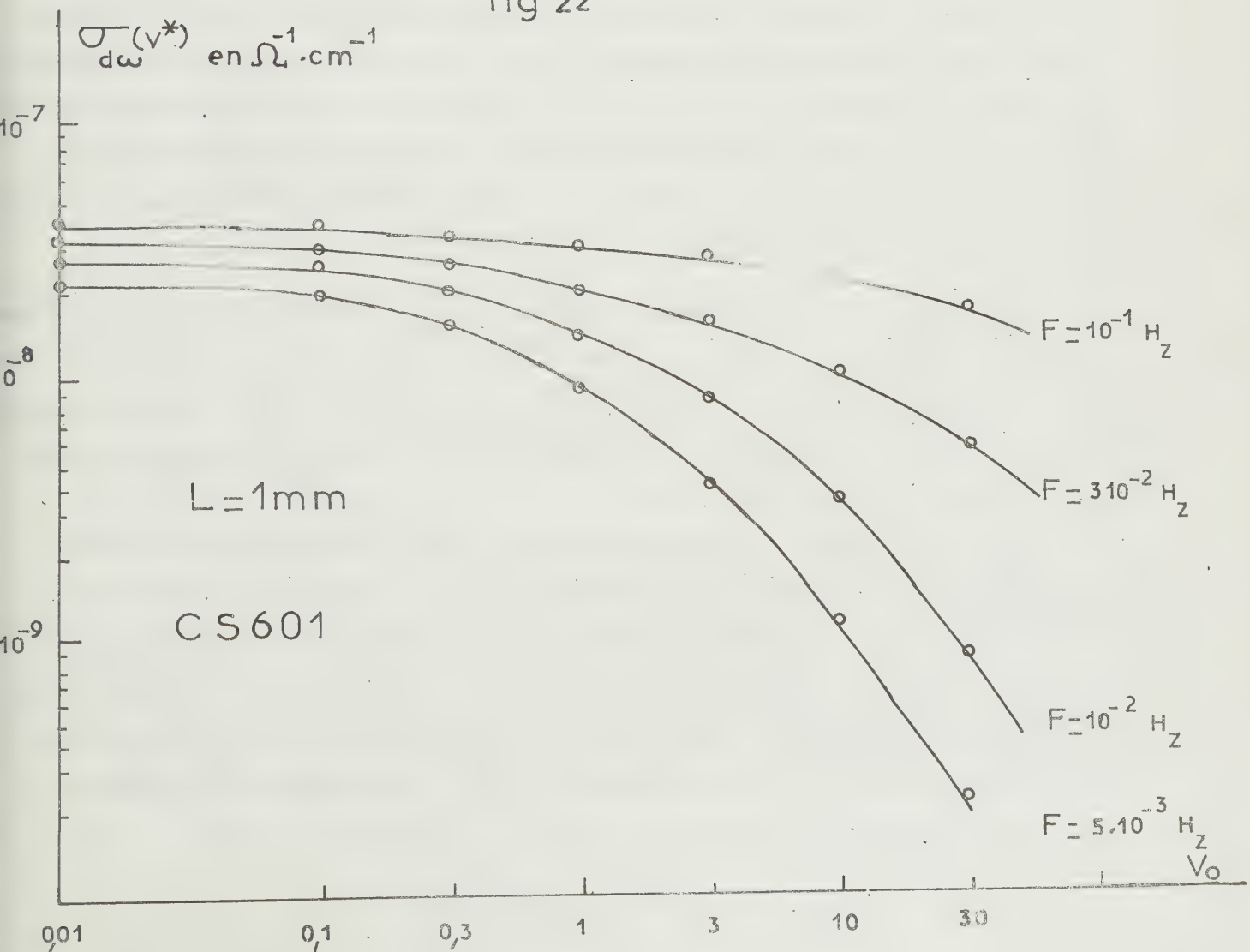


fig 22



Les figures 21 et 22 permettent de rendre compte de la diminution relative des permittivités. On peut décomposer les variations de $\epsilon'_{d\omega}(V^*)$ en trois régions :

$0 < V_0 < 1 \text{ V}$. La permittivité croît, passe par un maximum d'ailleurs peu prononcé puis décroît. Il faut signaler que les mesures sont pratiquement réversibles. Si l'on effectue des mesures à V_0 croissant puis à V_0 décroissant le maximum subsiste et les courbes sont très voisines. On peut noter cependant une légère diminution de ϵ'_d après un aller et retour. Une certaine épuration irréversible, mais faible, n'est donc pas totalement exclue.

Pour $5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz} < f < 10^{-1} \text{ Hz}$, $\epsilon'_d(V_0)$ reprend sa valeur $\epsilon'_d(0)$ aux environs de 1 volt.

$1 \text{ V} < V_0 < 3 \text{ V}$. Les variations de $\epsilon'_{d\omega}(V^*)$ sont linéaires en coordonnées semi-logarithmiques. La décroissance est la même quelque soit la fréquence comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-1} Hz . On trouve un coefficient $\alpha = 0,22$. La courbe 22 est à rapprocher de la figure 6 qui correspond au blocage total et à une dissociation totale. On retrouve l'existence d'un maximum mais celui-ci est moins prononcé que celui prévu théoriquement (28). Ensuite la décroissance exponentielle est de la forme $\epsilon'_{d\omega}(V^*) = A e^{-2V^*}$. Cependant le facteur α est dix fois plus petit que celui calculé théoriquement lorsque le blocage est total, ainsi que la dissociation. D'autre part, aux faibles V_0 , il paraît difficile d'établir que la croissance s'effectue suivant des variations en $\exp V^*$.

$V_0 > 3 \text{ V}$. La décroissance semble encore exponentielle, mais elle dépend alors de la fréquence, en étant d'autant plus accentuée que la fréquence est plus faible. Il est important de signaler l'ordre de grandeur de cette diminution : pour $f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$, la permittivité est divisée par 10^4 , lorsqu'on soumet l'acétone à une tension de polarisation de 30 V.

Cette étude est en accord qualitatif avec celles effectuées sur un polyamide (33) et sur certains cristaux ioniques tels que les halogénures alcalins (5) ; toutefois dans ces études l'existence d'un maximum de la permittivité n'apparaît pas. STRIER a étudié également l'influence d'une tension de polarisation sur les huiles AROCLOR 1242 et 1254 à une fréquence de 100 Hz et il en conclut que la permittivité reste constante (34, 35). Ceci n'est pas en contradic-

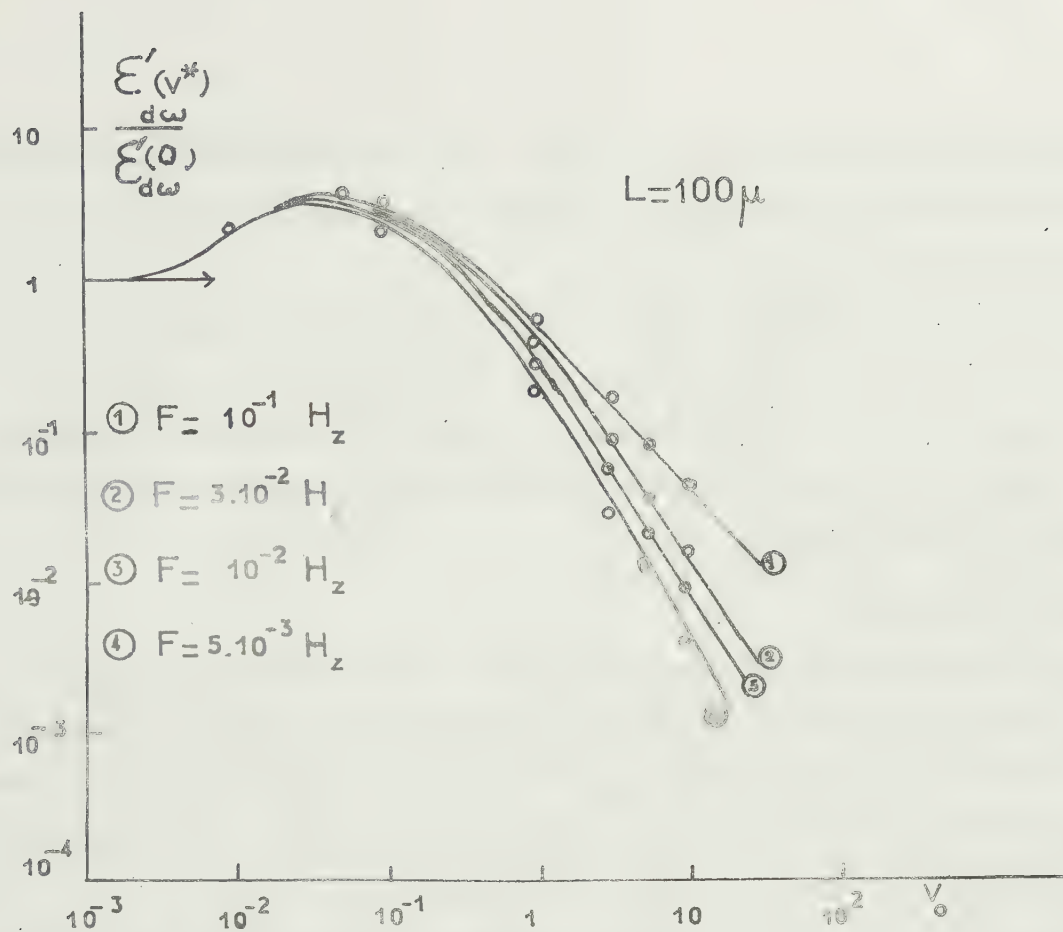


fig 24

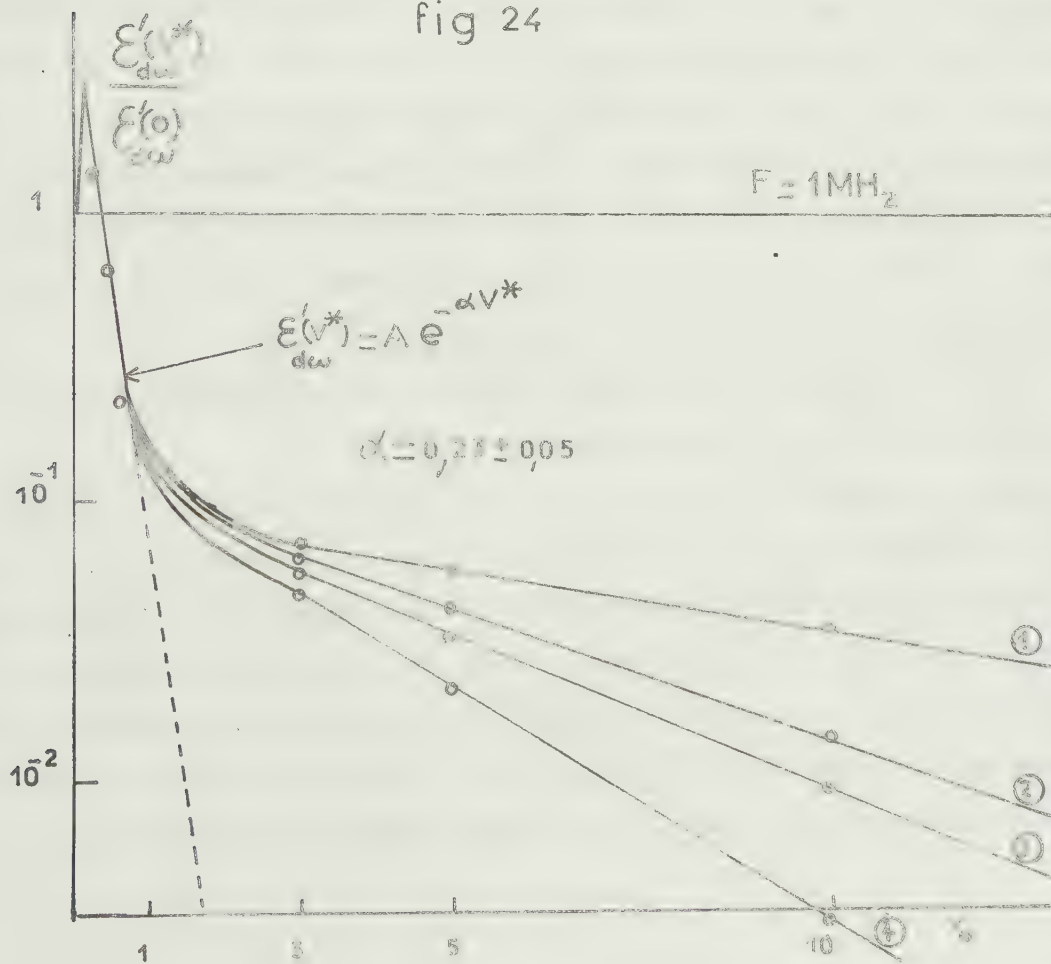


fig 25

tion avec les mesures faites sur l'acétone car il est vraisemblable qu'à 100 Hz la saturation est déjà atteinte pour ces huiles . De plus il ne précise pas l'épaisseur de l'échantillon.

Des études théoriques plus poussées n'ont pas été faites dans le cas des potentiels V_0 très élevés , car il est établi que $\epsilon'_{d0} \cong 2 \epsilon'$ dès que $V^* \geq \text{Log } M^2$

L'application de V_0 a également pour effet de diminuer la conductivité différentielle (figure 23), mais la diminution relative est beaucoup moins importante que celle de la permittivité .

$$2 - L = 100 \mu m$$

Les courbes ont un aspect analogue à celles obtenues lorsque $L = 1000 \mu m$ (figures 24 et 25) . L'amplitude relative du maximum de la permittivité est également de l'ordre de 3. Par contre $\epsilon'_{d\omega} \cong \epsilon'_{d\omega}(0,4 V)$. Si M diminue, la valeur de V_0 pour laquelle $\epsilon'_{d\omega}(V_0)$ reprend sa valeur $\epsilon'_{d\omega}(0)$ diminue également . Ceci est conforme aux calculs théoriques (28) et à la figure 6 .

Pour $0,4 < V_0 < 1V$. La décroissance est exponentielle ; le coefficient est le même pour toutes les fréquences comprises entre 5.10^{-3} et 10^{-1} Hz et l'on trouve $\alpha = 0,23$. Soit sensiblement la même valeur que pour $L = 1 \text{ mm}$.

Pour $V_0 > 1 V$. La décroissance semble encore exponentielle mais elle dépend de la fréquence . Il faut noter que l'on n'a pas obtenu une saturation totale pour $f < 0,1 \text{ Hz}$ et malgré la diminution très importante de la permittivité, celle-ci est restée encore nettement supérieure à $\epsilon = 21$.

A 1 MHz , l'influence de la charge d'espace est négligeable, et le comportement du diélectrique devient linéaire : $\epsilon_{d\omega}(V^*) = \epsilon$.

La figure 26 indique la variation de $\text{tg } \delta$. Après une légère diminution, $\text{tg } \delta$ croît rapidement quand V_0 augmente . Si dans ces expériences on travaille avec des signaux alternatifs d'amplitude V_1 nettement supérieure à kT/e , les variations qui ont lieu pour les faibles valeurs de V_0 passent inaperçues . Il suffit de prendre $V_1 = 1 V$ pour ne pas mettre en évidence le minimum de $\text{tg } \delta$ et le maximum de la permittivité différentielle . De plus , lorsque V_0 augmente, le régime étant non linéaire , les ellipses obtenues en très basses fré -

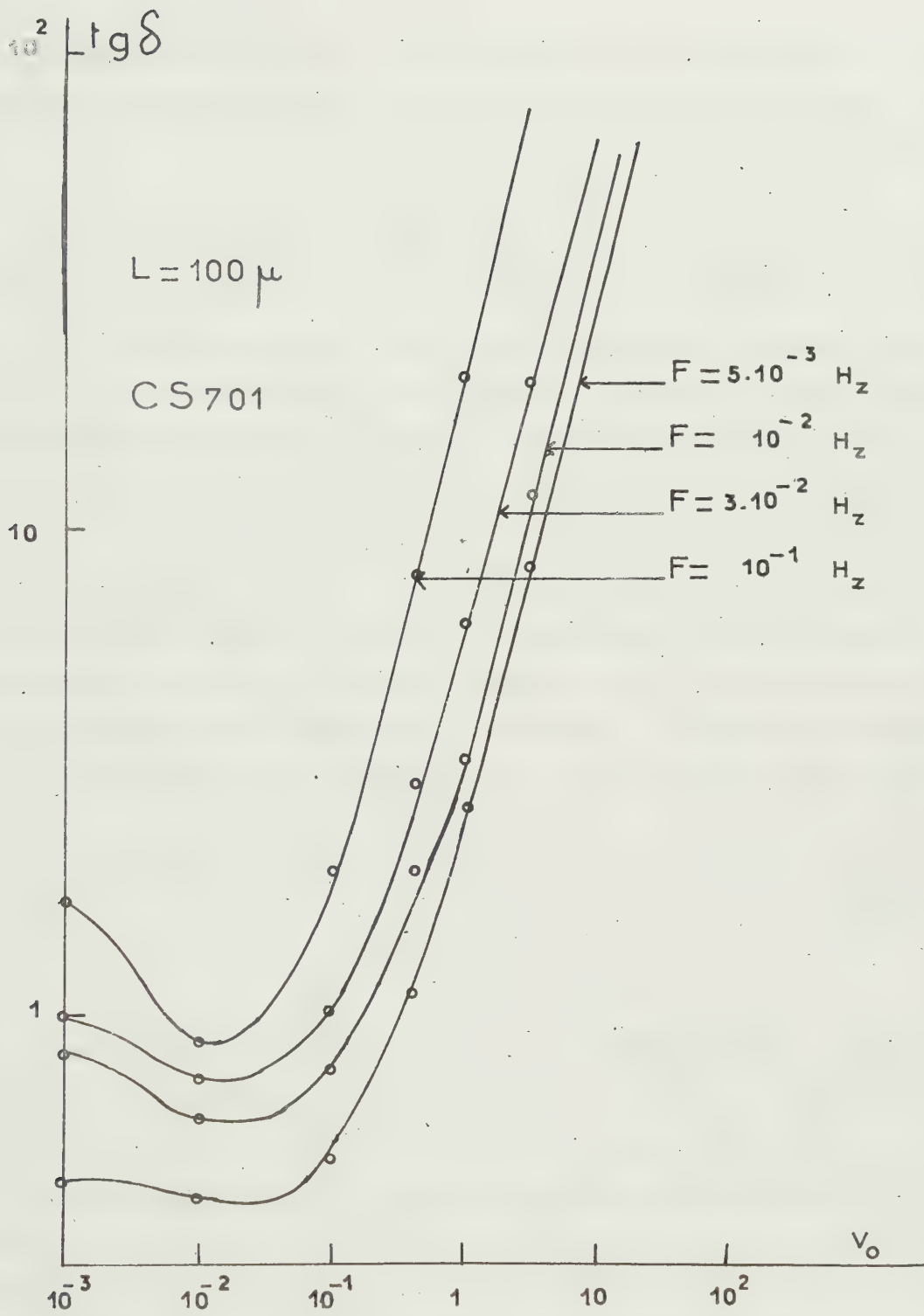


fig 26

quences sont distordues par les harmoniques . J'ai vérifié ceci expérimentalement ; à partir de $V_1 = 5$ V toute mesure par la méthode indiquée au paragraphe II. 2 devient impossible .

III. 4 - INFLUENCE DE LA DISTANCE INTER ELECTRODES

Pour effectuer ces mesures nous avons utilisé la cellule CS 701 , dont les électrodes n'ont pas la même composition que celles de la cellule CS 601. Il en résulte que pour un même échantillon et dans des conditions expérimentales identiques , la permittivité présente des valeurs différentes .

A titre d'exemple : $f = 5.10^{-3}$ Hz . $L = 1$ mm.

CS 601 $\epsilon'_{dw}(0) = 8,8.10^6$ - CS 701 $\epsilon'_{dw}(0) = 1,5.10^6$.

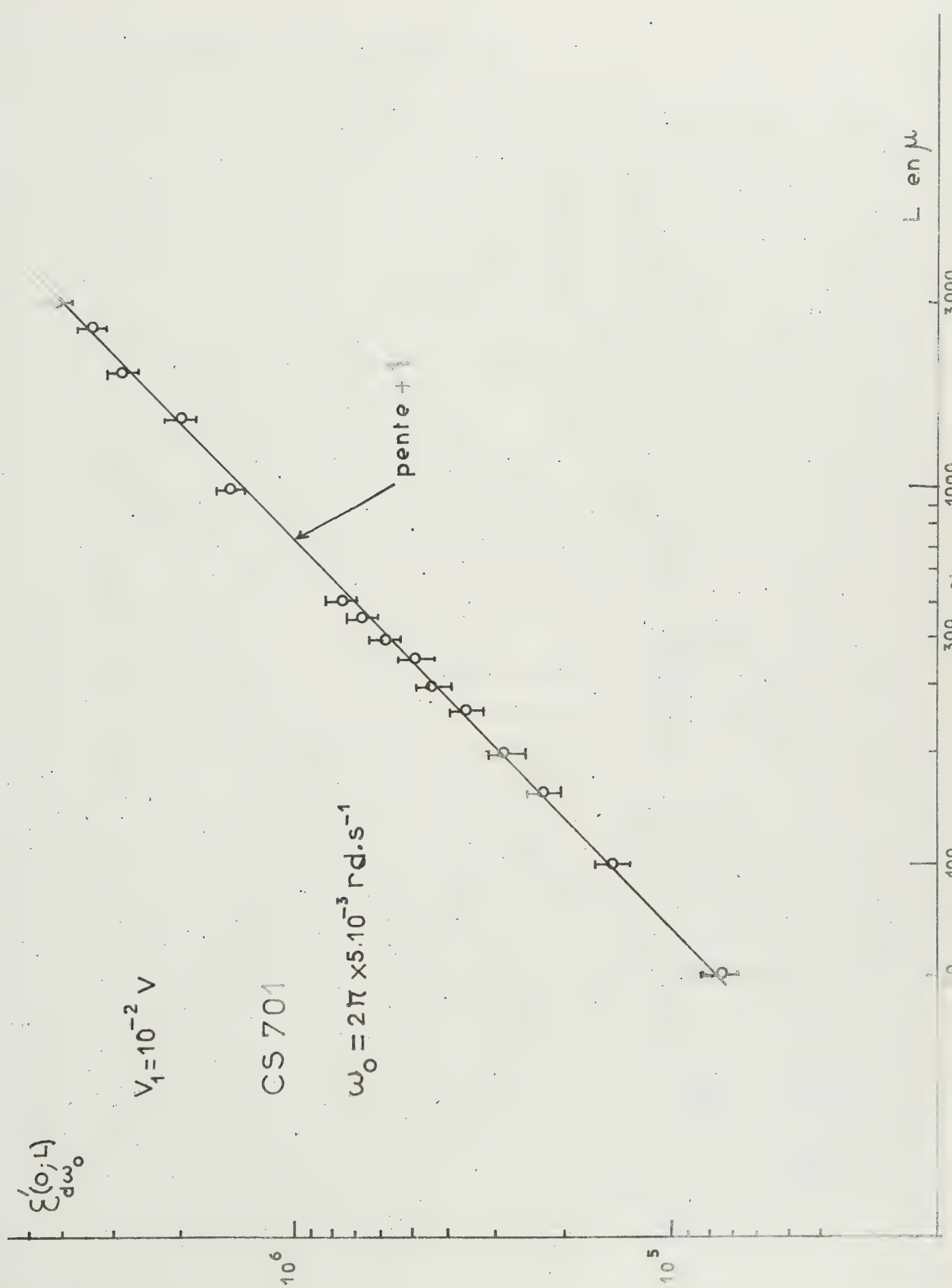
Ce phénomène, bien connu, a déjà été observé par différents auteurs , dans les milieux les plus divers . Cette remarque permet de soulever une des insuffisances des hypothèses théoriques , relative au contact diélectrique électrode considéré comme une simple discontinuité . L'expérience montre que la nature du métal intervient .

Dans le cas d'un blocage total, et pour des fréquences qui correspondent au palier obtenu en T.B.F

$$\epsilon'_{dw}(0) = M\epsilon = \epsilon L / 2L_D$$

$$C_{dw}(0) = \frac{\epsilon'_{dw}(0)}{L} = \frac{\epsilon}{2L_D}$$

La permittivité différentielle est donc proportionnelle à l'épaisseur . C'est ce qu'indique la figure 27 . Il est plus significatif encore de considérer les variations de la capacité . La figure 28 montre qu'à 5.10^{-3} Hz, la capacité ne varie pas avec L entre 50 et 3000 μ et qu'elle diminue lorsque la fréquence, ou l'épaisseur, augmente. A une fréquence suffisamment élevée , 1 M Hz, la charge d'espace n'intervient plus et la permittivité reste constante , $\epsilon = 21$, quelque soit L . Dans ces conditions la capacité varie comme l'inverse de l'épaisseur . On peut aussi prévoir graphiquement que pour $L \ll L_D$ on trouvera $C_{dw}(0) = C_g$ même à 5.10^{-3} Hz . Ceci est également prévu par la théorie (22) .



CS 701

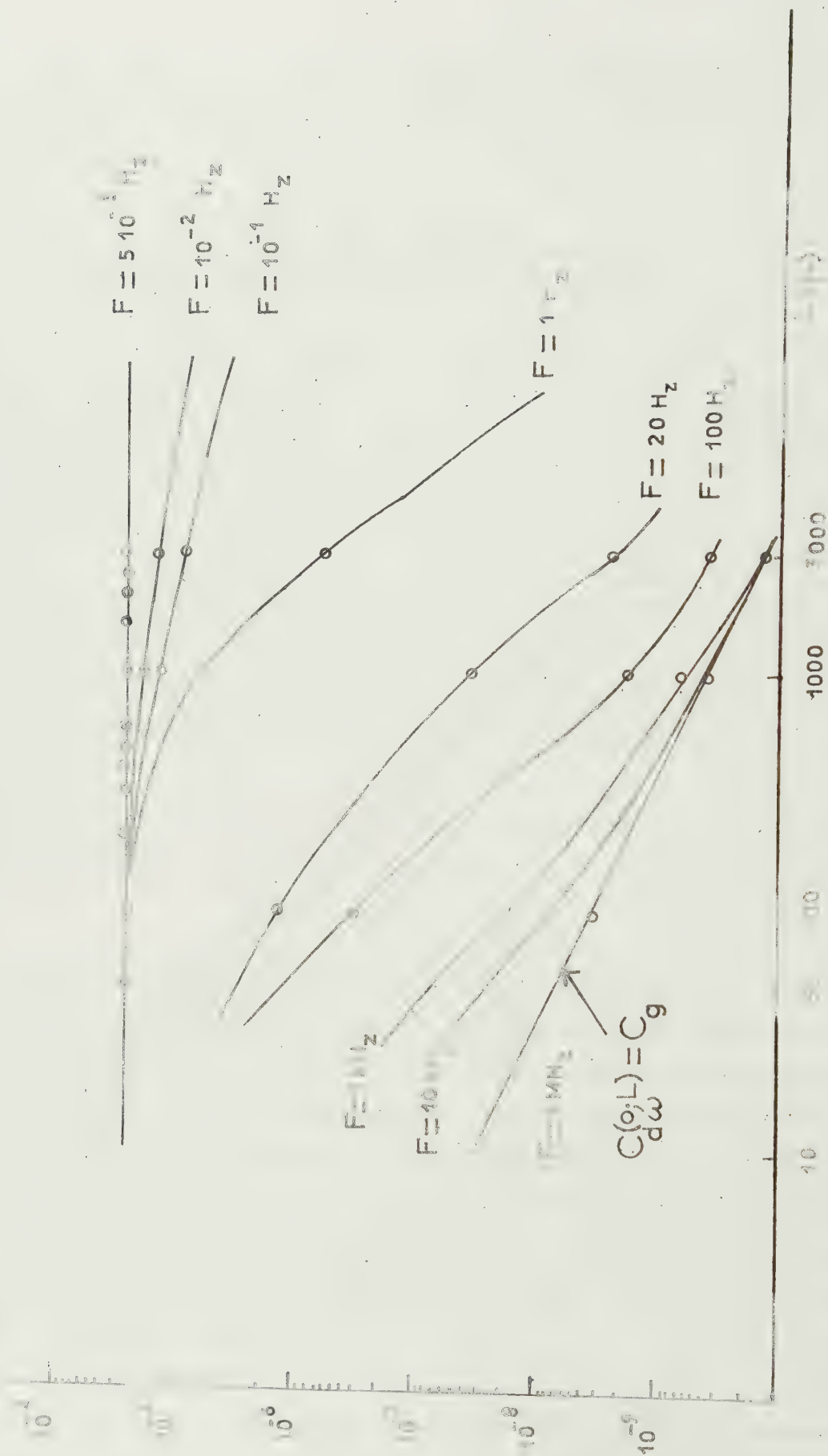


Fig 28

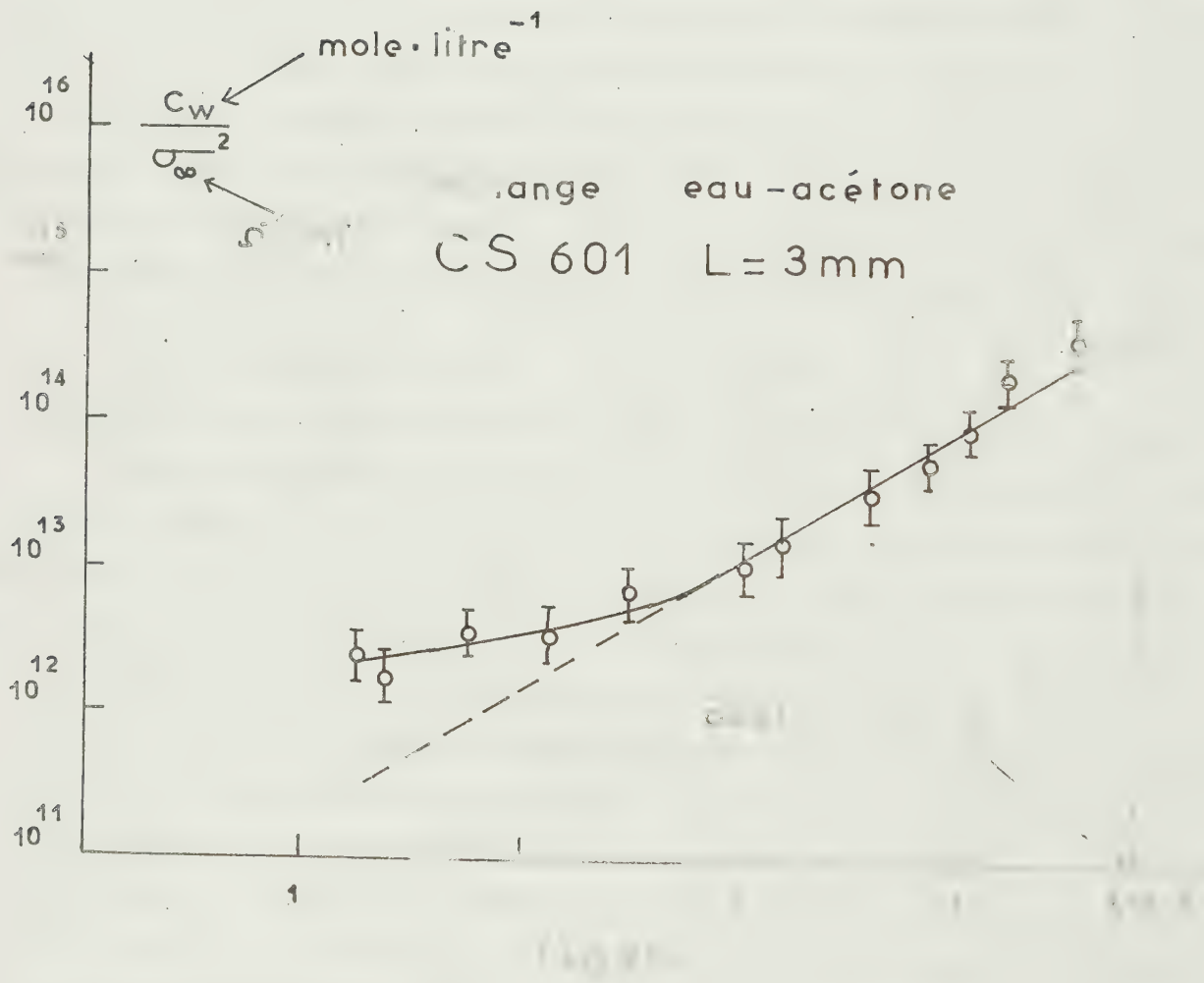
III. 5 ETUDE DU MELANGE ACETONE - EAU

Il a déjà été mentionné (I. 3), qu'on ne peut conclure avec certitude à l'existence d'une conductivité intrinsèque. Il apparaît alors que les caractéristiques des mesures effectuées sur l'acétone (conductivité variable avec la fréquence, avec l'épaisseur, permittivité apparente très élevée en très basse fréquence) traduisent essentiellement la présence d'impuretés électrolytiques. Les impuretés éventuelles sont vraisemblablement l'acide acétique $\text{CH}_3\text{-COOH}$, le méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$, qui résultent du procédé de fabrication de l'acétone et surtout l'eau ; rappelons que l'acétone est très hydrophile. L'influence prépondérante de l'eau dans la conduction des diélectriques (liquides et solides) est bien connue (38). SHARBAUGH a essayé de la préciser, en appliquant la théorie des électrolytes faibles, aux liquides diélectriques contenant de l'eau dissoute (30). On peut appliquer cette théorie à l'acétone, en supposant que seuls les ions de l'eau sont à l'origine de la conduction. La conductivité σ_∞ varie en fonction de la concentration c_w de l'eau dans l'acétone, suivant la relation :

$$\sigma_\infty = G \sqrt{c_w} e^{-D/\epsilon'} \quad G \text{ et } D \text{ constantes.}$$

Pour mesurer c_w dans l'échantillon utilisé j'ai opéré comme suit : des quantités connues d'eau bidistillée et dégazée sont introduites dans l'acétone (l'eau et l'acétone sont parfaitement miscibles), et on mesure σ_∞ et ϵ' , à 1 kHz, les électrodes métalliques étant séparées de 3 mm. Conformément à la formule précédente la courbe $\log \frac{c_w}{\sigma_\infty^2} = f\left(\frac{1}{\epsilon'}\right)$ doit être une droite. C'est effectivement ce que l'on observe sur la figure 29, sauf pour la région riche en eau. On peut expliquer cet écart par la présence, dans la solution, de complexes hydratés de faible mobilité.

La partie linéaire nous permet de calculer C et D et d'atteindre, par extrapolation, la concentration d'eau préexistant dans l'échantillon. La conductivité mesurée dans l'acétone "pure" conduit à la valeur $c_w = 2,45 \cdot 10^{-2}$ mole/litre, et compte tenu de la dissociation de l'eau, à une concentration $c_0 = 1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{18}$ porteurs / cm^3 . Nous avons trouvé $c_0 = 4 \pm 2 \cdot 10^{18}$ porteurs/ cm^3 à partir des spectres de permittivité. Les valeurs sont très proches et il n'est pas étonnant que l'on trouve, par la deuxième méthode, une concentration inférieure à celle trouvée



à partir de la permittivité différentielle , puisque dans ce chapitre nous n'avons pas tenu compte des impuretés électrolytiques autres que l'eau . Il existe un autre argument favorable à l'influence prédominante de l'eau . Les mesures de la conductivité à différentes températures permettent en effet de déterminer l'énergie d'activation W selon :

$$\sigma_{\infty} = \sigma_0 e^{-W/kT}$$

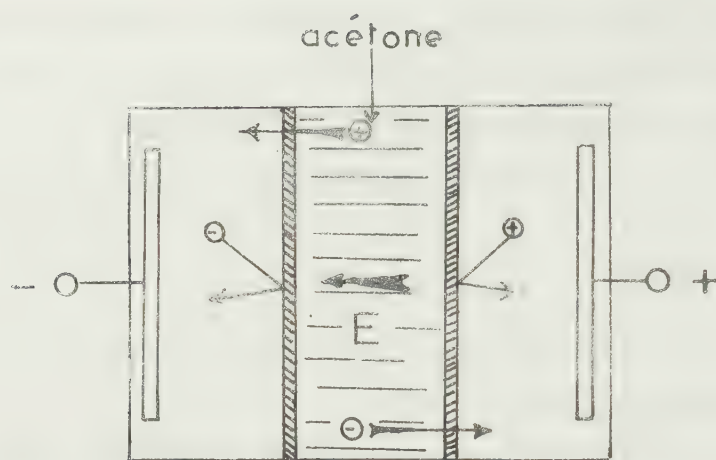
La valeur mesurée dans l'acétone , $W = 0,44 \pm 0,05$ eV, correspond à l'énergie d'activation de la conduction de l'eau . (38)

En conclusion, on peut dire que les propriétés du contact acétone-électrodes (acier inoxydable) semblent assez correctement décrites en utilisant le modèle du contact idéal totalement bloquant. Le blocage permet de mettre en évidence la présence des impuretés électrolytiques contenues dans le liquide, et leur concentration peut être évaluée à partir du spectre de permittivité différentielle .

B-- MESURES EFFECTUEES AVEC DES ELECTRODES MEMBRANES

III. 6 -- TECHNIQUE DE L'ELECTRODIALYSE

L'électrodialyse est une électrolyse pratiquée à travers deux diaphragmes poreux, séparant un compartiment central et deux compartiments latéraux dans lesquels sont placées les électrodes . Les diaphragmes utilisés sont des membranes hémiperméables constituées par une résine échangeuse d'ions fixée sur un support inerte : résine acide pour la membrane cationique , résine basique pour la membrane anionique . Lors de l'application d'un champ électrique , seuls les ions d'un certain signe traversent chacune d'elles, et le liquide du compartiment central se trouve désionisé (cf. fig. 30) . Cette méthode de désionisation a été mise au point (12) au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal du C.N.R.S. à Grenoble, et appliquée aux liquides polaires tels que les alcools et le nitrobenzène.



membrane cathodique (acide) membrane anodique (basique)

fig 30

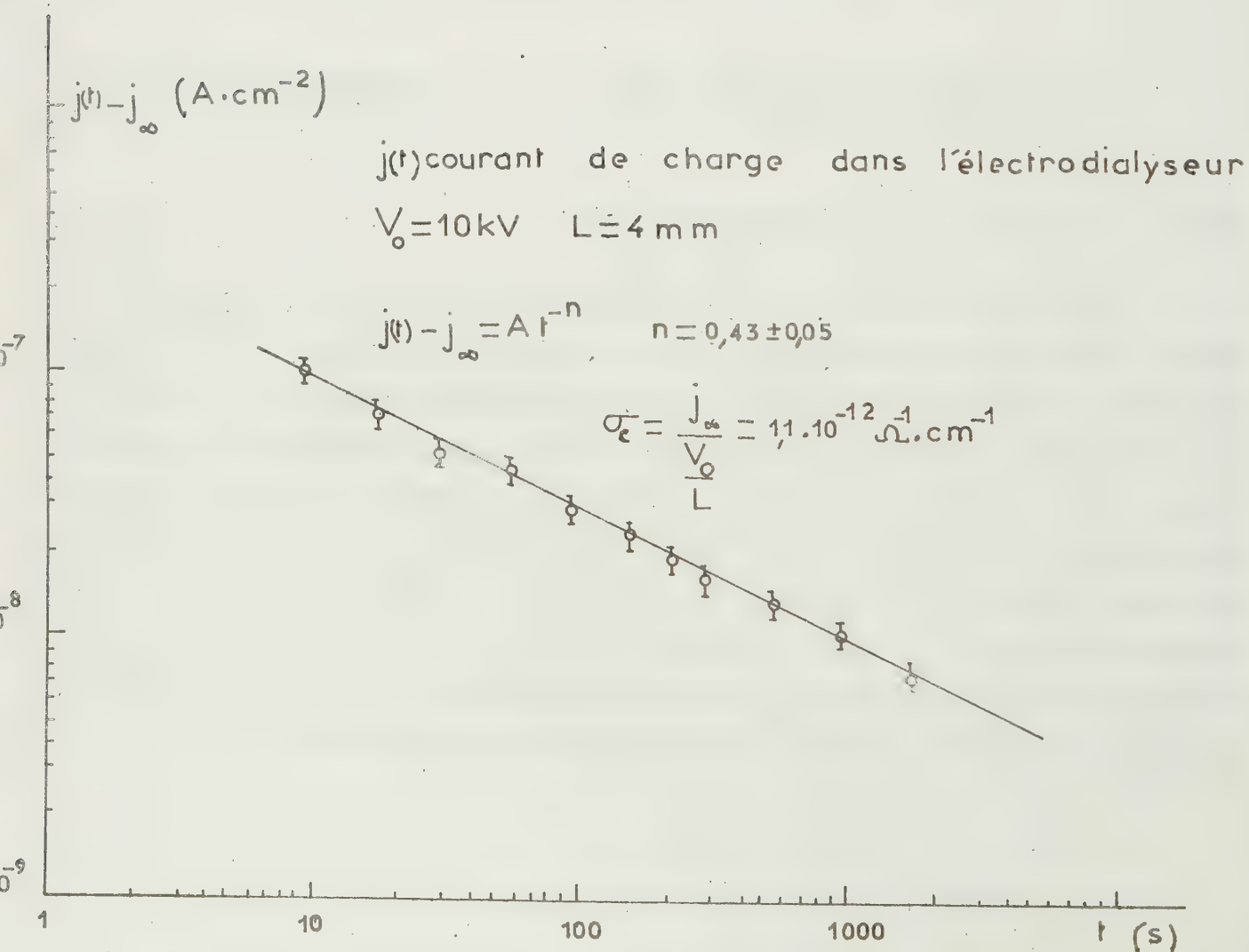


fig 31

La cellule utilisée, SAMES KE 1040, a été conçue pour l'étude de la répartition du champ électrique au sein du liquide, au moyen de l'effet Kerr. Le corps de la cellule est en téflon, matériau qui présente une très grande inertie physicochimique et qui convient également aux études effectuées aux champs élevés, grâce à ses propriétés isolantes. Les membranes utilisées, AMF A 60 et C 60, sont déshydratées à l'alcool absolu. Le corps de cellule, les verres, les joints, les bouchons de téflon et les électrodes en acier inoxydable sont lavés soigneusement plusieurs fois à l'alcool et à l'acétone, puis sont séchés dans une étuve préalablement dépoussiérée. Au cours du montage, le contact des doigts avec les membranes qu'il faut placer à l'intérieur de la cellule doit être évité. Si le nettoyage est insuffisant, les pollutions existant avant l'application du champ peuvent en effet compromettre la bonne marche de la désionisation et la conductivité de l'acétone peut rester relativement élevée.

On applique une tension continue faible entre les électrodes. Au bout de quelques secondes le courant se met à décroître et l'épuration commence; on peut alors augmenter lentement la tension. L'épuration est en général efficace dès que la tension appliquée à des électrodes distantes de 1 cm atteint quelques kilovolts. Il faut rappeler que les essais de purification électrique des diélectriques liquides, soumis à des champs élevés, entre deux électrodes métalliques, s'étaient soldés par des échecs. En effet l'étude des caractéristiques $i = f(v)$ du liquide, en contact avec des électrodes métalliques inattaquables, met en évidence de façon générale la disparition rapide du comportement ohmique du liquide, le courant croissant toujours bien plus vite que le champ moyen appliqué (10). En dépit d'une certaine épuration, le liquide devient plus conducteur, car les électrodes injectent des charges. Cette émission est due à l'accumulation des ions au voisinage des électrodes, qui favorise, dans cette zone, l'apparition de champs très élevés, pouvant être bien supérieurs au champ moyen V_0/L . Ces ions à cinétique de décharge très lente sont justement à l'origine de la polarisation par charge d'espace. Contrairement à ce qui se passe au contact des électrodes métalliques, les ions ne s'accumulent pas, dans le compartiment central, au niveau des membranes et les phénomènes d'électrodes précédemment décrits ne se produisent que dans

les compartiments latéraux de la cellule . On peut ainsi admettre, en première approximation, qu'il n'y a pas d'injection de porteurs dans la zone centrale du diélectrique (14), et que les membranes jouent le rôle d'électrodes ouvertes .

On ne connaît pas encore complètement le mécanisme de l'élimination des ions par les membranes, mais il est vraisemblable que plusieurs phénomènes entrent en jeu : électrolyse , échange d'ions, adsorption etc ...

III. 7. - ETUDE DU COURANT DE CHARGE

La figure 31 indique que le courant de charge de la cellule suit une loi du type $j - j_{\infty} = A t^{-n}$; A et n ne dépendant pas du temps t . Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un phénomène irréversible d'épuration . Pendant la charge, des impuretés ioniques, de nature variée, participent à la conduction, et une partie de ces impuretés est éliminée par les membranes . Après une durée d'application du champ de l'ordre d'une heure, le courant se stabilise et reste sensiblement constant (fig. 32) . La conductivité est nettement inférieure à celle obtenue, sous champ faible, avec des électrodes métalliques :

$L = 1 \text{ mm}$; $V_0/L = 10 \text{ V/cm}$; $\sigma_c = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, électrodes métalliques .

$L = 4 \text{ mm}$; $V_0/L = 25 \text{ kV/cm}$; $\sigma_c = 1,1 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, électrodes membranes .

Les conditions expérimentales sont certes différentes, mais le rapport des conductivités est de l'ordre de 10^4 . Dans des conditions identiques de champ moyen et d'épaisseur, les conductivités mesurées à l'aide d'électrodes métalliques sont toujours très supérieures à celles mesurées avec des électrodes membranes :

$L = 3 \text{ mm}$; $V_0/L = 10 \text{ V/cm}$; $\sigma_c = 5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, électrodes métalliques
 $\sigma_c = 3,1 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, électrodes membranes.

Cette augmentation de la conductivité , phénomène déjà observé dans l'étude du nitrobenzène (12) , n'a pas pu être évitée, et il semble que le contact de l'acétone, préalablement désionisée, avec des électrodes métalliques, multiplie la conductivité par un facteur au moins égal à 10 .

Ces résultats nous semblent indiquer que la conductivité limite de l'acétone n'est, en fait, pas atteinte, même avec des électrodes membranes : la conductivité résiduelle mesurée serait alors due essentiellement aux impuretés électrolytiques qui restent dans le diélectrique, et ne rendrait nullement compte du comportement intrinsèque de l'acétone.

III. 8- ETUDE DU REGIME PERMANENT (fig. 33)

L'acétone est d'abord épurée pendant un temps suffisamment long pour que les variations de courant deviennent négligeables : le liquide possède alors un certain degré de pureté, bien défini. Les caractéristiques courant-tension, pour des tensions croissantes et décroissantes sont généralement distinctes, mais très voisines, l'écart dépendant de la vitesse de variation de la tension. On peut expliquer ceci par une évolution du niveau de pureté du liquide lorsqu'il n'est pas soumis au champ électrique, ou lorsque ce dernier a une valeur faible. La conductivité varie avec le champ ; il est plus intéressant de considérer la conductivité différentielle :

E_0 (V/cm)	20	80	600	1200	4k	6k	12k	16k	20k	30k
$\sigma_{do}(E_0)$ $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	2,20	40	10	3,5	1	0,7	0,7	0,7	0,65	0,7

Pour les champs supérieurs à 4 kV/cm, la conductivité différentielle reste constante et le liquide a un comportement ohmique, tant que le champ moyen reste inférieur à 30 kV/cm. Pour les champs intenses ($E_0 > 100$ kV/cm), on peut s'attendre à un écart par rapport au comportement ohmique, et la caractéristique peut prendre une allure exponentielle avant d'atteindre les valeurs du champ disruptif. Les explications habituellement retenues pour expliquer ce phénomène sont les suivantes :

Ionisation du diélectrique sous l'effet du champ, suivie d'une multiplication des électrons libres sous forme d'avalanche, et injection des porteurs au niveau des

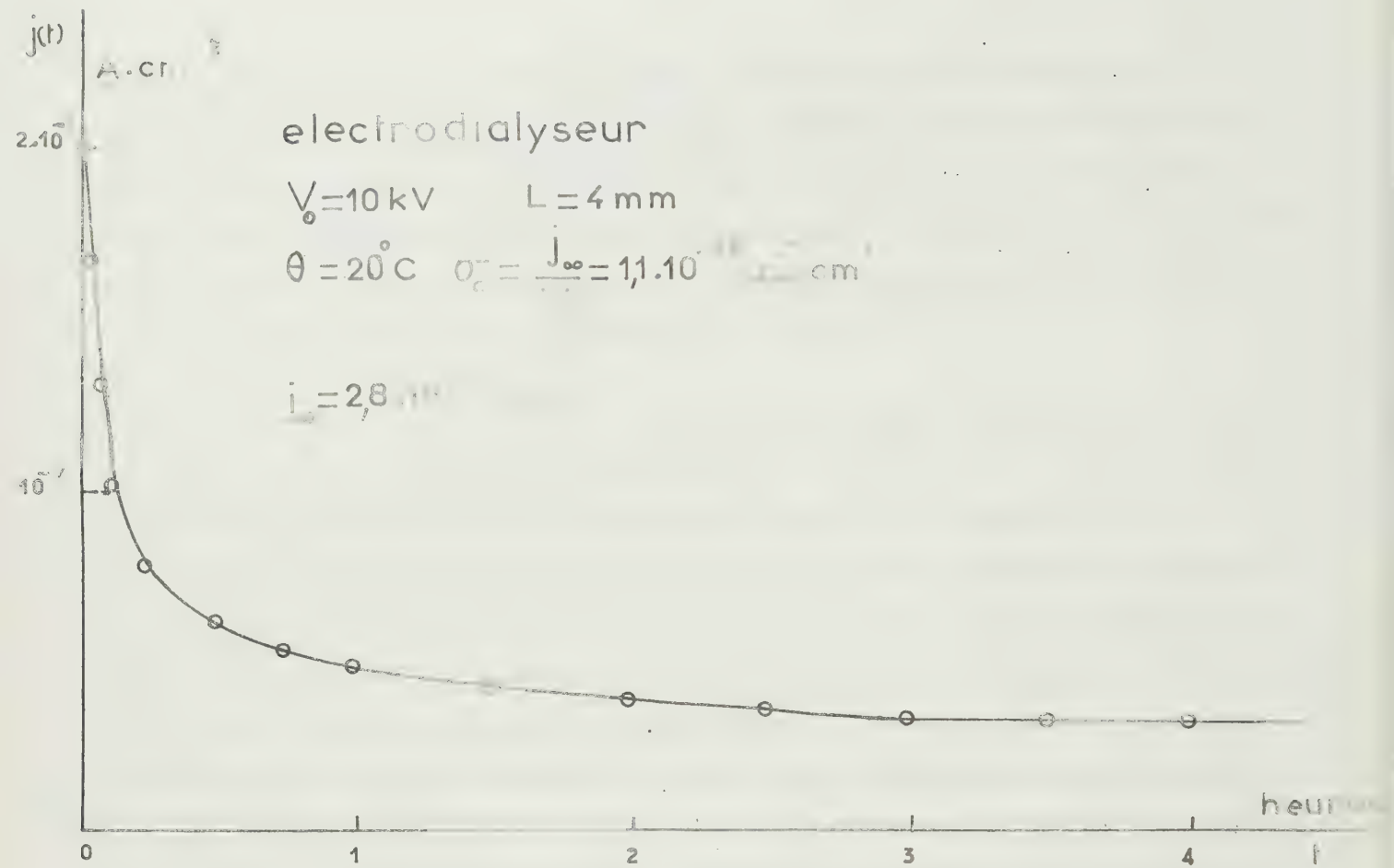


fig 32

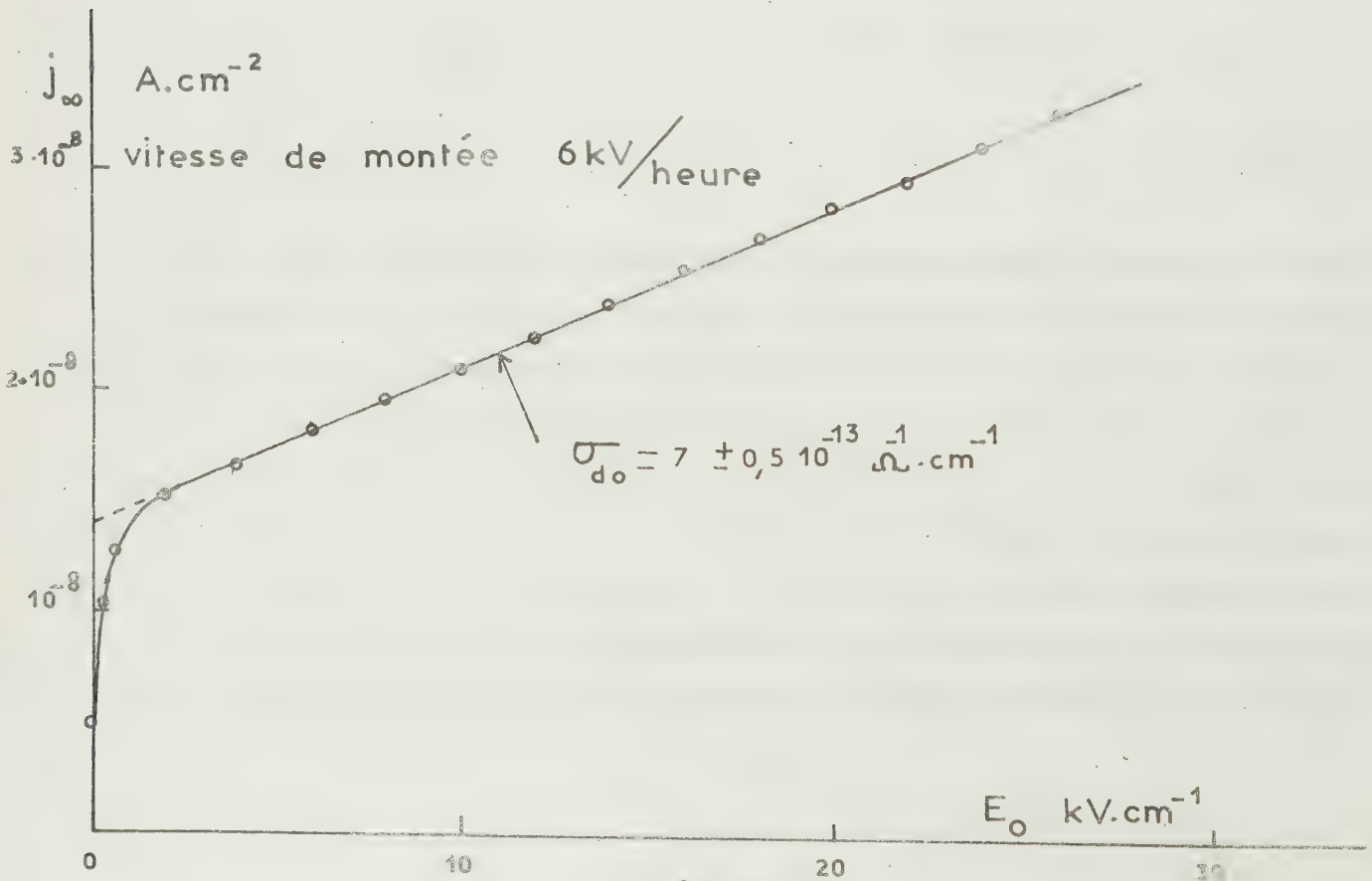


fig 33

électrodes .

La première hypothèse ne semble plus être retenue ; le fait que le courant augmente assez lentement après l'application brusque d'une tension continue , mettant une ou deux secondes pour atteindre une valeur importante nécessite l'intervention d'un facteur auxiliaire présentant une constante de temps de cet ordre . Ce facteur selon toute vraisemblance est la présence d'ions résiduels , responsables de la conductivité sous champ faible , et qui, aux champs élevés, viennent s'accumuler sur les électrodes en créant des champs locaux extrêmement intenses et permettent le franchissement de la barrière de potentiel qui normalement s'oppose aux échanges des charges électrodes-liquide (blocage total ou partiel). L'emploi de membranes limite cette injection à condition d'appliquer la tension de façon lente et continue.

Ces remarques montrent que la caractéristique de la figure 33 n'est valable que si les conditions expérimentales sus-indiquées sont respectées. La variation d'un seul paramètre tel que la distance des électrodes peut modifier considérablement les mesures ; le courant d'injection intervient notamment pour les faibles valeurs de L, car il varie comme l'inverse de la distance inter-électrodes .

III.9 - ETUDE DU REGIME DE DECHARGE

La résistance de la cellule étant très grande ($E = 20\text{kV/cm}$, $R = 5 \cdot 10^{10} \Omega$), on peut tracer facilement la courbe de décharge du condensateur à travers son diélectrique . Il suffit d'ouvrir le circuit d'alimentation de la cellule, et de lire sur l'électromètre, les variations, en fonction du temps, de la tension à ses bornes. L'impédance d'entrée de l'ensemble "sonde et électromètre ", ($> 10^{14} \Omega$), ne perturbe pas le régime de décharge (fig. 34) Le système sonde et électromètre a un circuit d'entrée dont la constante de temps est $\tau'' = 2,5 \text{ s}$. Un signal v_0 qui lui est appliqué engendre un signal de sortie $v(t)$:
$$v(t) = \frac{e^{-t/\tau'}}{\tau'} \int v_0(t) e^{t/\tau'} dt$$

Lorsque la cellule est soumise à une tension V_0 , pendant un temps suffisant pour que l'épuration s'effectue, la mise hors circuit de la H. T. engendre le signal: $v_0(t) e^{-t/\tau} = V_0 e^{-t/\tau}$, et la tension lue sur l'électromètre est :

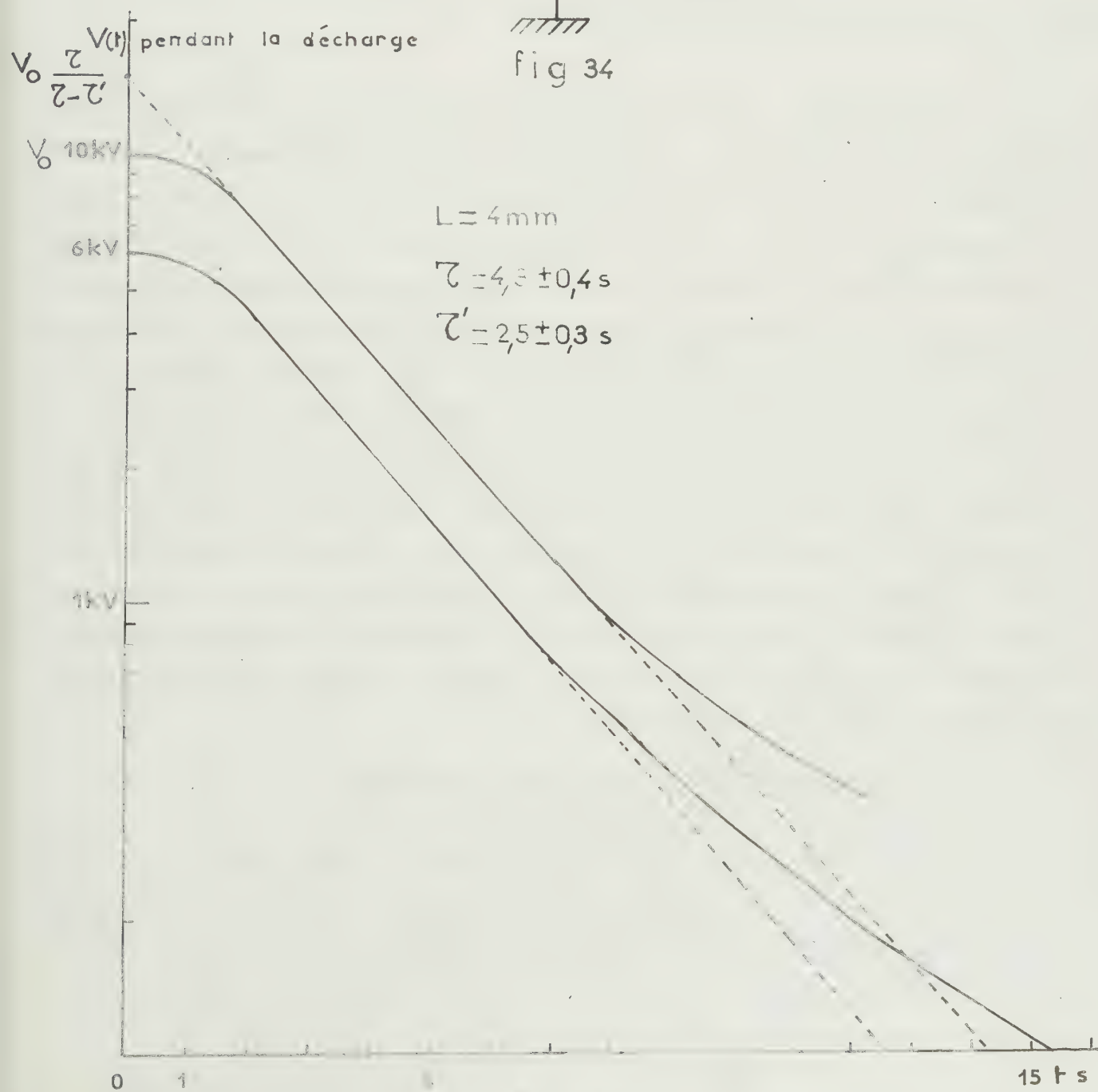
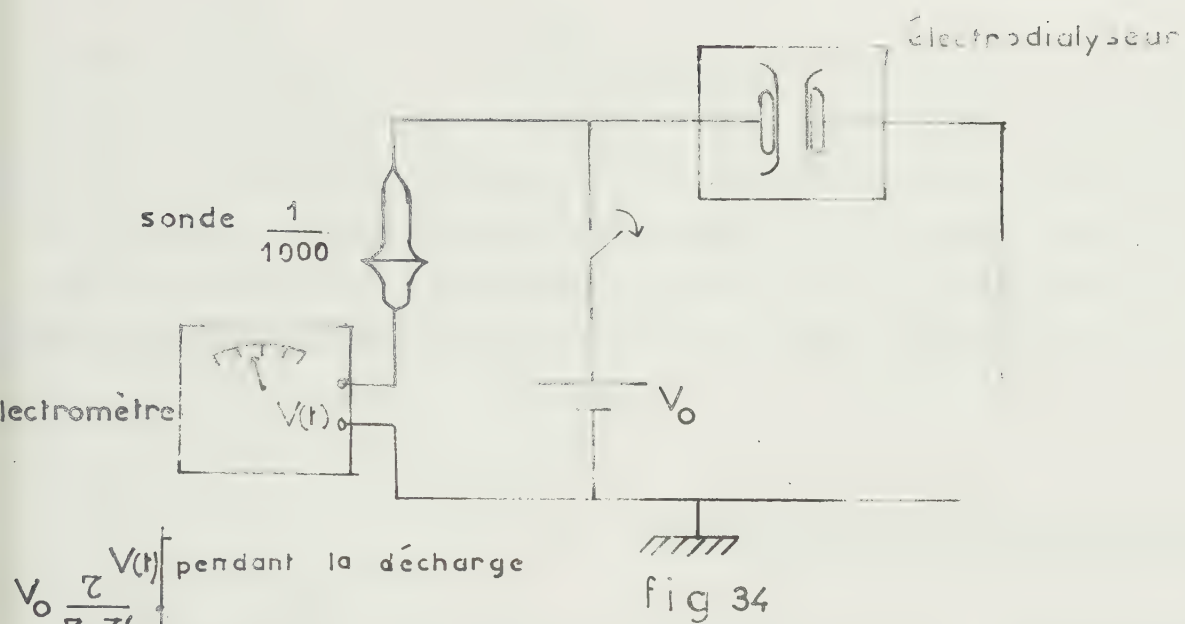
$$v(t) = \frac{V_0}{\tau - \tau'} (\tau e^{-t/\tau} - \tau' e^{-t/\tau'})$$

Notons que τ et τ' jouent exactement le même rôle. L'identification des deux constantes de temps s'obtient par analyse de $v(t)$. La partie linéaire de la figure 35 donne immédiatement par sa pente une constante qui ne peut être que τ si $\tau > \tau'$. On peut aussi utiliser le début de la décharge, qui est parabolique :

$$v(t) = V_0 \left(1 - \frac{t^2}{2\tau\tau'} \right) \text{ avec } t \ll \tau \text{ et } t \ll \tau'$$

et remarquer que l'ordonnée à l'origine de la droite observée après le régime parabolique initial vaut $\frac{V_0\tau}{\tau - \tau'}$. On peut donc déterminer simultanément τ et τ' .

La partie linéaire nous donne la valeur $\tau = 4,3 \pm 0,4$ s. Ceci n'est valable que si la tension est supérieure au kilovolt. Si l'on suppose que dans cette gamme la permittivité est égale à 21, alors la relation $\tau = \epsilon'/\sigma$ permet le calcul de σ , soit $\sigma = 4,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est proche de la conductivité différentielle mesurée en régime statique $\sigma_{do} = 7 \pm 0,5 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Il faut signaler pourtant que la caractéristique statique (fig 33) est obtenue avec un gradient de 6 kV par heure, alors que la conductivité dynamique est mesurée avec un gradient de 1 kV/s. Que peut-on conclure de ce comportement "ohmique" de l'acétone, pour $V_0 > 1$ kV ? Soit que les membranes se comportent comme des électrodes parfaitement ouvertes et alors la charge d'espace ne peut se former ; soit que les électrodes ne sont pas parfaitement ouvertes, mais que la polarisation par charge d'espace est inobservable car le champ est élevé. D'ailleurs, l'allure du courant de décharge correspondant à des tensions faibles apporte des éclaircissements à ce sujet. La caractéristique statique (fig 33) montre que la conductivité différentielle cesse d'être constante pour des valeurs du champ moyen inférieures à 4 kV/cm ($V_0 < 1,6$ kV). Parallèlement, la figure 35 montre qu'à des tensions inférieures à 1 kV, la décroissance du courant de décharge cesse d'être purement exponentielle et devient moins rapide. Ceci peut paraître troublant, car dans la mesure où la conductivité différentielle augmente aux basses tensions, on pourrait s'atten-



dre à observer une décharge beaucoup plus rapide . . . L'explication réside dans le fait que la permittivité doit vraisemblablement augmenter aux faibles tensions . En effet l'épuration ne peut être effectuée qu'en maintenant des champs suffisamment élevés, tandis qu'aux champs faibles les impuretés ne sont plus piégées par les membranes et diffusent dans le liquide . On observe alors la réapparition de charges d'espace et l'existence de régimes transitoires beaucoup plus lents .

III. 10 - ETUDE EN BASSE FREQUENCE

Il faut, pour respecter les polarités des membranes qui, sinon deviendraient fortement injectrices , appliquer une tension de polarisation continue V_0 . Le diagramme de Cole et Cole (fig. 37) représente les spectres obtenus, lorsque V_0 varie de 0,5 V à 600 V . On voit nettement que pour $V_0 = 500$ V, le spectre est de Debye (fig. 36) . Lorsque V_0 décroît, la relaxation est masquée par les pertes de conductivité mais le spectre n'est pas modifié tant que V_0 reste supérieur à 50 V. Le diagramme permet de déterminer un temps de relaxation unique $\tau = 4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ s, et une fréquence de relaxation égale à $4 \pm 0,5$ kHz.

Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que la cellule électrodialytique est équivalente au circuit constitué par l'association en série de deux condensateurs dont les valeurs des capacités et des résistances sont respectivement C_1 et R_1 pour l'acétone , et C_2 et R_2 pour l'ensemble des deux membranes . Il apparaît alors une polarisation du type Maxwell-Wagner (modèle à 2 couches) conduisant à une dispersion de Debye , comme le montre le calcul de l'admittance du circuit équivalent .

1 - Admittance γ de la cellule électrodialytique

$$\gamma = 1/R + i C_\omega \quad \text{On pose : } \tau_1 = R_1 C_1 \quad ; \quad \tau_2 = R_2 C_2 \quad (10, 1)$$

$$\frac{1}{\bar{R}} = \frac{1}{R_1 + R_2} \cdot \frac{1 + \omega^2 [\tau(\tau_1 + \tau_2) - \tau_1 \tau_2]}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (10, 2)$$

acétone + membranes
 $50V < V_0 < 500V$ $L = 4mm$

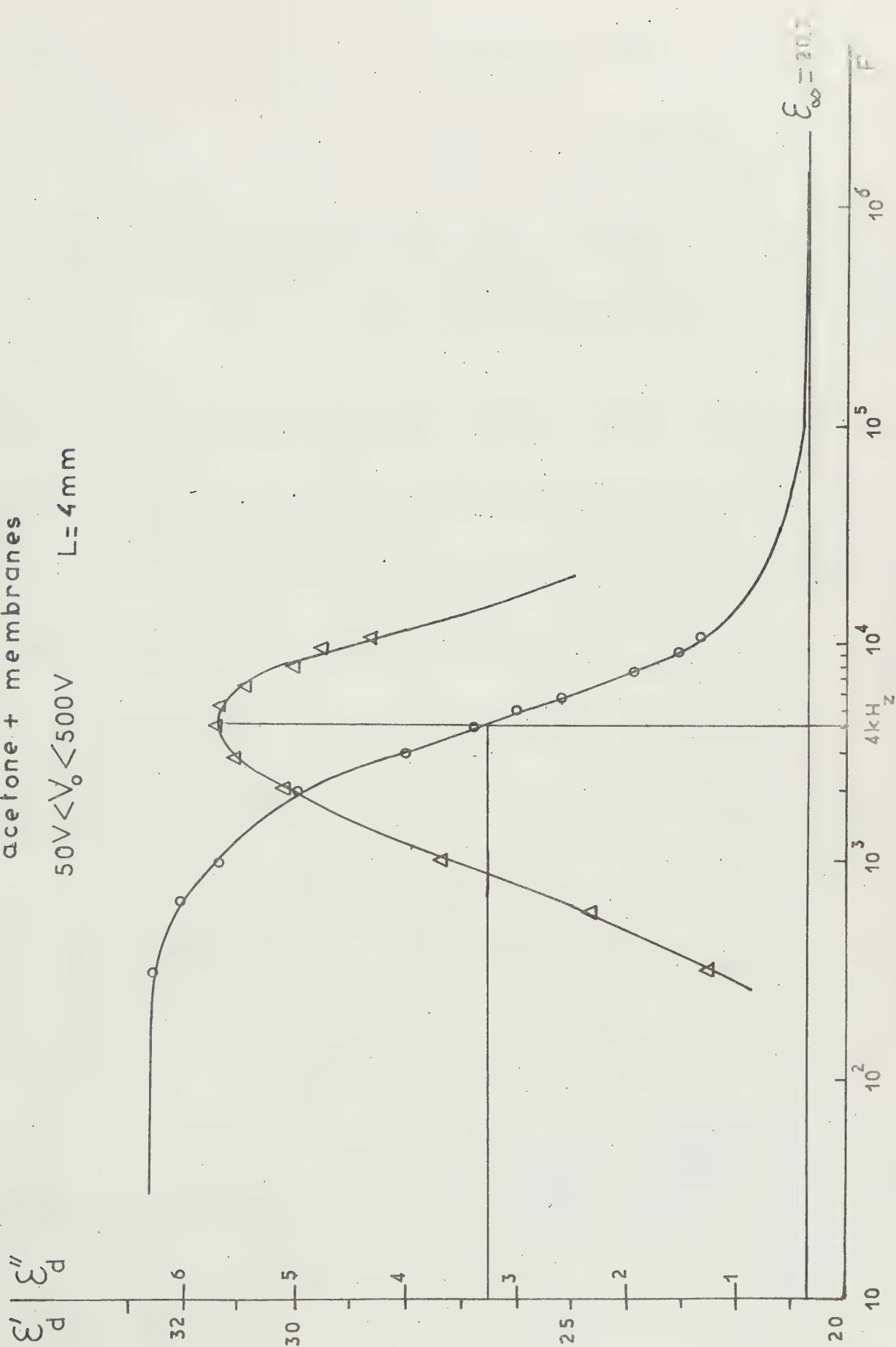


fig 36

$$C = \frac{1}{R_1 + R_2} \cdot \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau + \omega^2 \tau_1 \tau_2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (10,3)$$

$$\tau = \frac{R_1 \tau_2 + R_2 \tau_1}{R_1 + R_2} \quad (10,4)$$

On transforme aisément ces expressions en faisant apparaître les valeurs caractéristiques du spectre aux hautes et aux très basses fréquences R_∞ , C_∞ , R_0 , C_0 ainsi que le temps de relaxation τ .

$$C(\omega) = C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (-10,5)$$

$$(10,6) \quad \frac{1}{R(\omega)} = \frac{1}{R_\infty} + \frac{1/R_0 - 1/R_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{1}{R_0} + \frac{1/R_\infty - 1/R_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega^2 \tau^2 = \frac{1}{R_0} + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \omega^2 \tau^2 \quad (10-6)$$

La loi de dispersion de $C(\omega)$ est de Debye et il en est de même pour $\frac{1}{R(\omega)} - \frac{1}{R_0}$. Les valeurs C_0 , C_∞ , R_0 , R_∞ , τ ne sont pas toutes indépendantes, et chacune peut s'exprimer à l'aide des quatre autres :

$$C_0 = \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau}{R_1 + R_2} \quad ; \quad C_\infty = \frac{\tau_1 + \tau_2}{R_1 + R_2} \cdot \frac{1}{\tau} \quad ; \quad \frac{1}{C_\infty} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (10,7)$$

$$\frac{1}{R_\infty} = \frac{1}{R_1 + R_2} \left[\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau} - \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau^2} \right] ; R_0 = R_1 + R_2 ; \tau = \frac{C_0 - C_\infty}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}} \quad (10,8)$$

Bien que ces relations ne soient pas linéaires, la connaissance du spectre, supposé donné par 4 des valeurs R_∞ , C_∞ , R_0 , C_0 , τ , est suffisante pour déterminer de façon unique, les éléments constituant le circuit.

On peut en effet calculer τ_1 et τ_2 à l'aide des relations :

$$\tau_1 + \tau_2 = R_0 C_0 + \tau = \frac{R_0}{R_\infty} \tau + R_0 C_\infty = \frac{R_0 C_0 - R_\infty C_0}{1 - \frac{R_\infty}{R_0}} \quad (10,9)$$

$$\tau_1 \tau_2 = R_0 C_\infty \tau = R_0 C_0 R_\infty C_\infty \frac{1 - C_\infty / C_0}{1 - \frac{R_\infty}{R_0}} \quad (10,10)$$

puis R_1 et R_2 , en utilisant :

$$R_1 + R_2 = R_0 \quad \tau_2 R_1 + \tau_1 R_2 = \tau R_0 \quad (10,11)$$

Les résistances et les capacités des deux circuits en série s'expriment facilement au moyen des relations :

diagramme de Cole et Cole
acétone dans l'électrodialyseur

$L=4\text{ mm}$

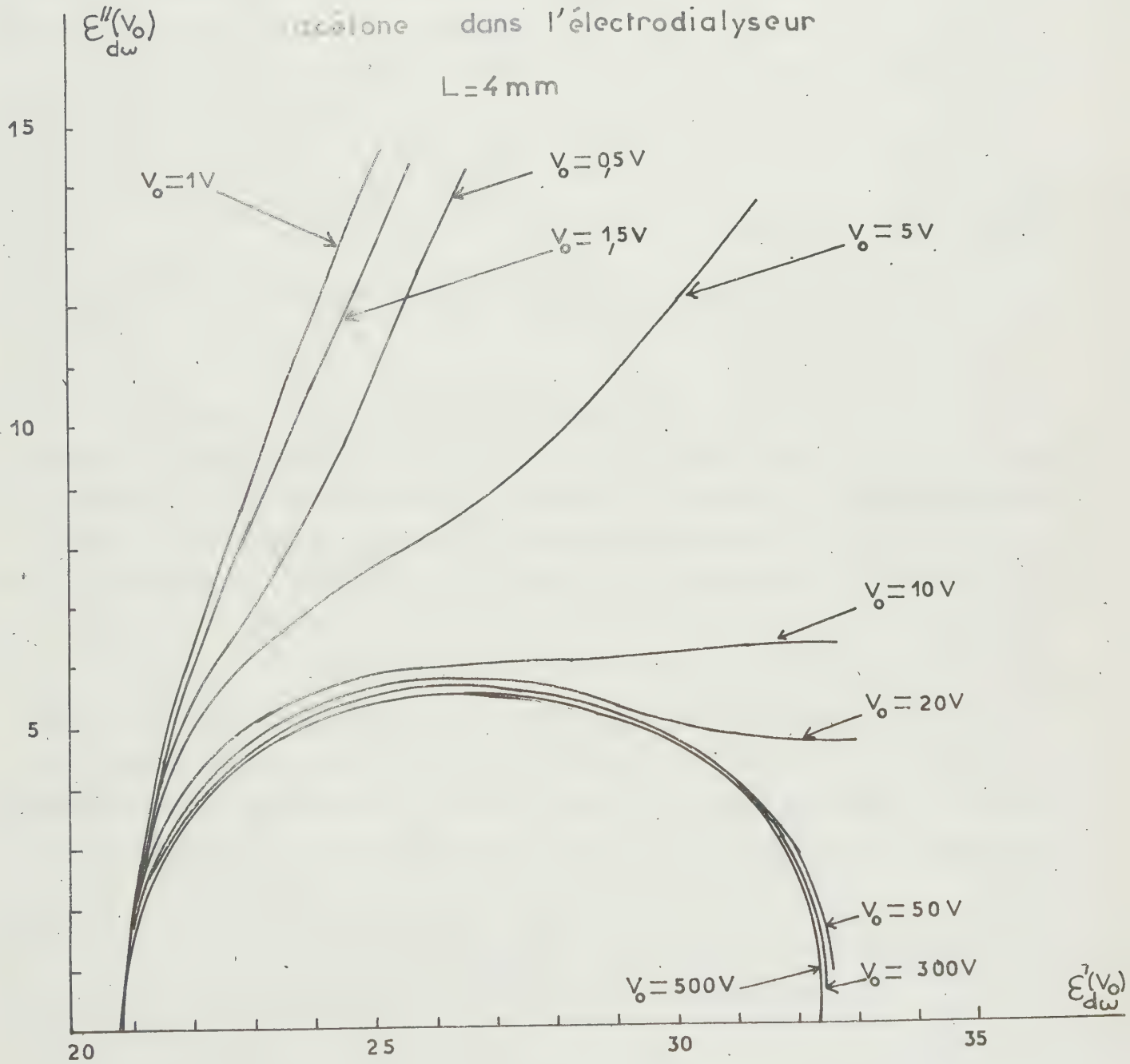


fig 37

$$R_1 = R_0 \frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad C_1 = \tau_1 \frac{\tau_2 - \tau_1}{R_0(\tau - \tau_1)} \quad (10, 12)$$

$$R_2 = R_0 \frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \quad C_2 = \tau_2 \cdot \frac{\tau_1 - \tau_2}{R_0(\tau - \tau_2)} \quad (10, 13)$$

Une simplification intéressante intervient lorsque la résistance du circuit équivalent, mesurée aux hautes fréquences est nettement inférieure à la résistance mesurée aux basses fréquences ; la résistance et la capacité du circuit le plus résistant sont alors celles du circuit mesurées aux T.B.F : $R_0 \gg R_\infty$
 $\tau_1 = R_0 C_0$; $R_1 = R_0$, $C_1 = C_0$ (10, 14) et la résistance et la capacité du circuit le plus conducteur sont : $R_0 \gg R_\infty$, $R_2 = R_\infty (1 - \frac{C_\infty}{C_0})^2$, $C_2 = \frac{C_\infty}{1 - \frac{C_\infty}{C_0}}$ (10, 15)
 Elles ne peuvent être mesurées directement aux H.F que si $C_\infty \ll C_0$

2 - Détermination de la résistance et de la capacité des membranes et du liquide

A partir des données expérimentales et de l'analyse du spectre, on peut calculer les valeurs R_∞ , C_∞ , R_0 , C_0 et τ . La détermination de τ semble être plus précise en utilisant le diagramme de Cole et Cole (fig. 38), soit :
 $\tau = 4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$ s ; la fréquence correspondante est $f = 1/2\pi\tau = 4 \pm 0,5$ kHz.
 Ces valeurs sont compatibles avec le point d'inflexion de ϵ' et le maximum de ϵ'' (fig. 36) .

$$\epsilon_0 = 32,3 \pm 0,5 \quad \epsilon_\infty = 20,7 \pm 0,5$$

On mesure σ_0 en T.B.F ; la conductivité différentielle mesurée à 500 V vaut : $2,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La figure 41 montre que les valeurs mesurées en T.B.F. et celles déduites de la caractéristique statique concordent parfaitement. Ceci nous donne : $R_0 = 6,8 \pm 0,8 \cdot 10^{10} \Omega$. On calcule σ_∞ à partir de la relation :

$\sigma_\infty = \sigma_0 + \frac{\epsilon_0' - \epsilon_\infty'}{\tau}$, soit : $2,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, σ_∞ est pratiquement mesurée aux fréquences supérieures à 10 kHz.

Les caractéristiques de la cellule électrodialytique , sont pour $L = 4$ mm :

diagramme de Cole et Cole $50V < V_0 < 500V$

acétone + membranes $L = 4 \text{ mm}$

$$\tau = 4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \quad \rho = \frac{\tau}{2\pi\epsilon} = 4 \pm 0,5 \text{ kHz}$$

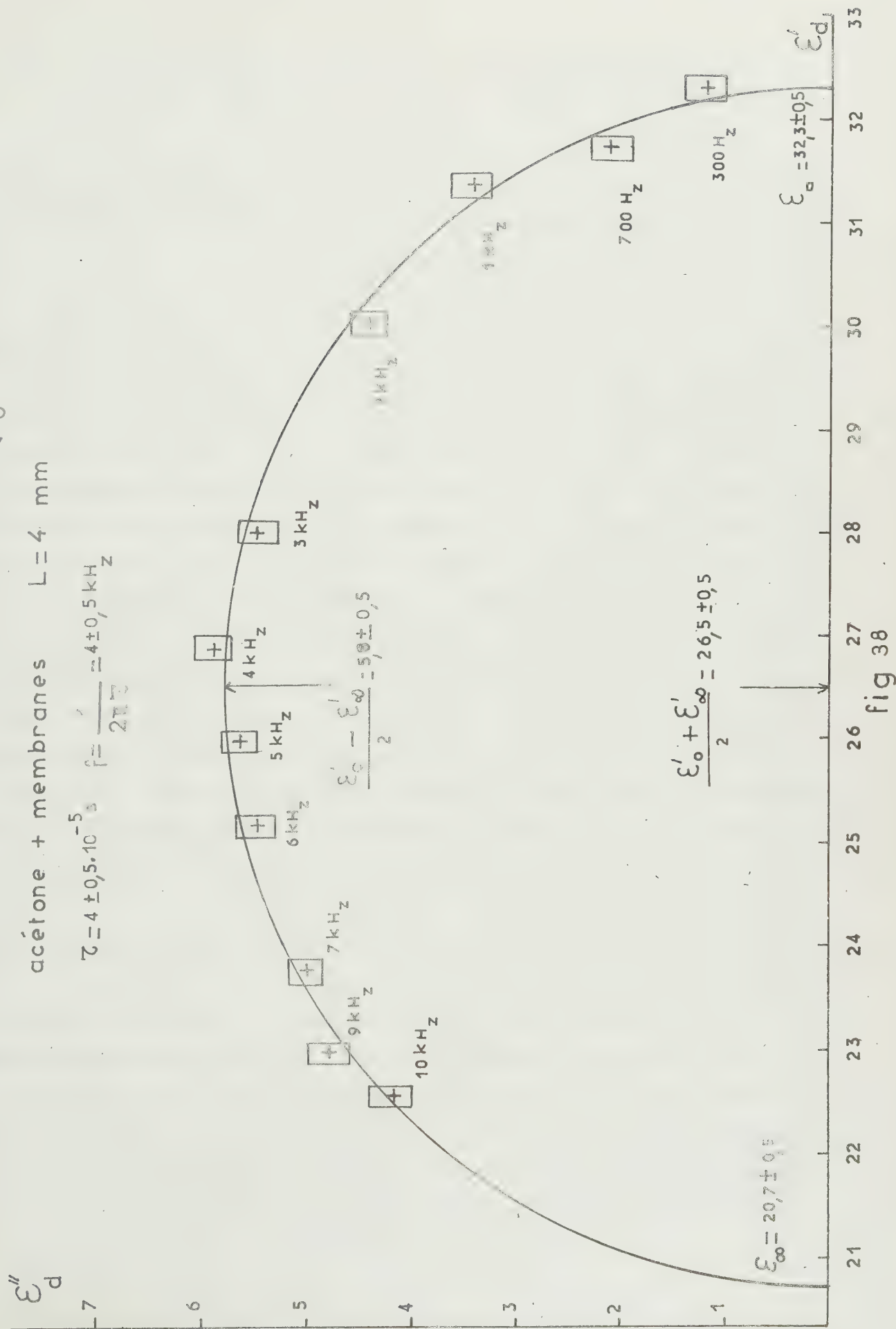


fig 38

$$\begin{aligned} R_{\infty} &= 2,4 \pm 0,5 \cdot 10^6 \Omega & C_{\infty} &= 3,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ F.} \\ R_0 &= 6,8 \pm 0,8 \cdot 10^{10} \Omega & C_0 &= 4,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ F.} \\ \tau &= 4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ s.} \end{aligned} \quad (10, 16)$$

La conductivité statique est négligeable par rapport à la conductivité H.F., et l'utilisation des résultats établis en III (10, 1 à 16) permet d'évaluer le résistivité et la capacité et la constante de temps de l'acétone.

$$R_1 = 6,8 \pm 0,8 \cdot 10^{10} \Omega ; C_1 = 4,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-11} \text{ F} , \tau_1 = 3,4 \pm 0,5 \text{ s}$$

La permittivité différentielle de l'acétone, calculée en tenant compte de l'épaisseur du liquide $\ell = 3,6 \text{ mm}$, est $\epsilon_1 = 26 \pm 5$. La précision est médiocre car la mesure de l'épaisseur est fortement entachée d'erreur. Ceci est dû au fait que les membranes ne sont pas tout à fait planes et que l'épaisseur du liquide varie d'un point à l'autre du volume inter-électrodes ; de plus les effets de bords interviennent. Cette valeur est cependant très proche de la valeur 21 qu'aurait la permittivité de l'acétone en l'absence de charge d'espace. Il semble bien que dès que la tension dépasse 500 V, la charge d'espace devienne négligeable ; en accord d'ailleurs avec l'allure exponentielle de la décharge aux tensions élevées. On pourrait alors conclure que les membranes se comportent comme des électrodes ouvertes. Cette condition implique que le champ entre les électrodes ne doit pas présenter de distorsion. Il conviendrait donc d'effectuer une étude de la topographie du champ, par une méthode utilisant par exemple, l'effet Kerr, pour s'assurer que conjointement à la disparition de la charge d'espace, on assiste à une diminution de la distorsion de champ. Ceci peut faire l'objet d'une étude ultérieure.

L'épaisseur des membranes est égale à $2 \cdot 0,2 \text{ mm}$, et leur résistance et leur capacité valent :

$$R_2 = 2,8 \pm 0,5 \cdot 10^5 \Omega \quad C_2 = 9 \pm 1 \cdot 10^{-11} \text{ F} \quad \tau_2 = 2,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

Il convient aussi de vérifier, que dans des conditions de fonctionnement analogues, R_2, C_2, τ_2 , ont bien les valeurs trouvées. Une méthode directe consiste à remplacer le liquide par un métal (mercure). Le remplacement de l'acétone par le mercure doit se faire le plus rapidement possible afin d'éviter

l'évaporation du liquide imprégnant les membranes . L'étude basse fréquence des membranes, seules, soumises à la tension de polarisation $V_0 = 500$ V, montre que la résistance différentielle R_2 et la capacité différentielle C_2 ne sont en fait pas constantes, quand la fréquence varie de 20 Hz à 10 kHz (fig. 39). La constante de temps τ_2 des membranes varie avec la fréquence, mais on peut remarquer que vers les basses fréquences, on trouve des valeurs proches de celles calculées à partir du spectre de l'ensemble acétone et membrane ($\tau_2 = 2 \cdot 10^{-5}$ s à 100 Hz). Cette vérification sommaire a l'avantage de montrer tout d'abord la cohérence des mesures et ensuite de donner un ordre de grandeur de la résistance des membranes . On admet le plus souvent que les membranes sont conductrices ; cela est vrai si l'on compare leur résistance R_2 dont la valeur est proche du mégohm, à celle du liquide : $R_1 \cong 10^5 R_2$, pour $V_0 = 10$ kV . Il n'en est pas de même aux basses tensions, où l'acétone possède une impédance relativement faible ($R_1 = 3 \cdot 10^8$ pour $V_0 = 10$ V) et les membranes ont alors une impédance comparable à celle du liquide ; le rôle épurateur des membranes diminue quand V_0 diminue .

3 - Etude de la conductivité différentielle de l'acétone dans l'électro-dialyseur .

Les figures 40 et 41 montrent qu'à chaque valeur de la tension de polarisation V_0 , il correspond un certain état de pureté de l'acétone . Ce niveau de pureté peut être caractérisé par la conductivité différentielle mesurée aux T.B.F. ($f < 10^{-1}$ Hz), qui est d'ailleurs constante et coïncide avec la conductivité différentielle statique . Seules ces mesures aux T.B.F. et en régime continu peuvent rendre compte du comportement intrinsèque de l'acétone, et non celles effectuées aux fréquences supérieures à 100 Hz . L'invariance de $\sigma_{d\omega}(V_0)$ avec ω , traduit un comportement linéaire de l'acétone pouvant s'expliquer par le fait que les membranes jouent alors le rôle d'électrodes ouvertes.

L'étude de $\text{tg } \delta$ montre clairement quelle est l'influence du champ continu appliqué à l'acétone . La figure 42 met en évidence les pertes par conductivité aux T.B.F. et les pertes provenant de l'effet Maxwell-Wagner aux bas-

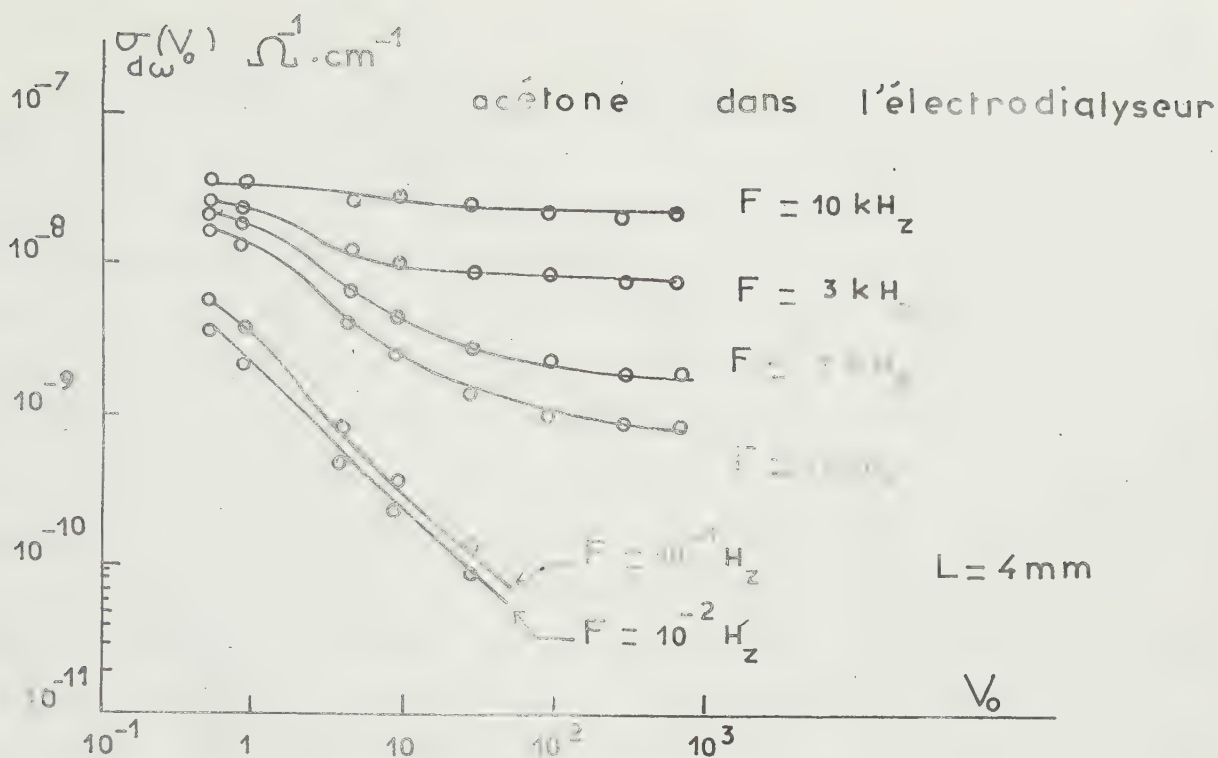


fig 40

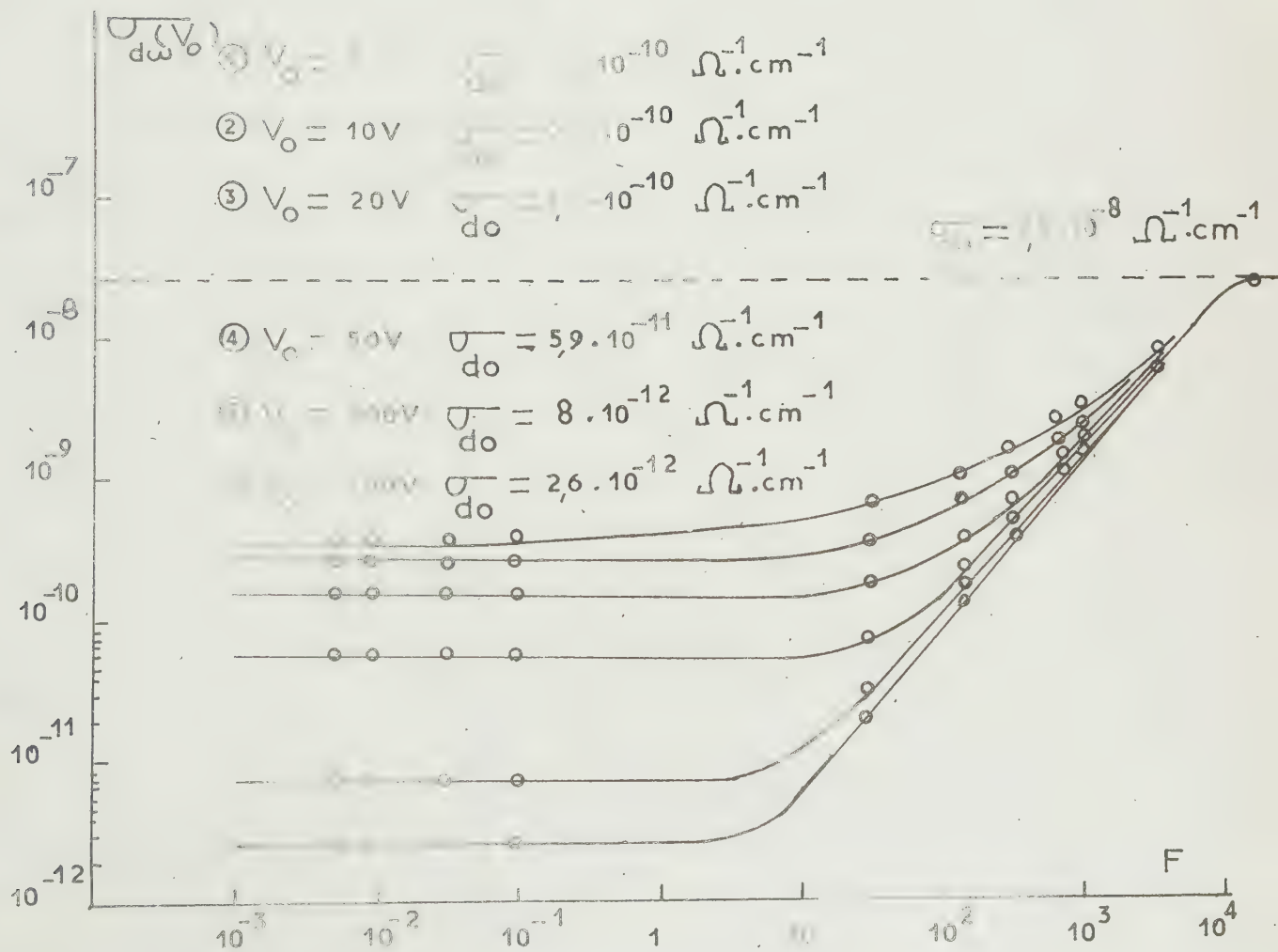


fig 41

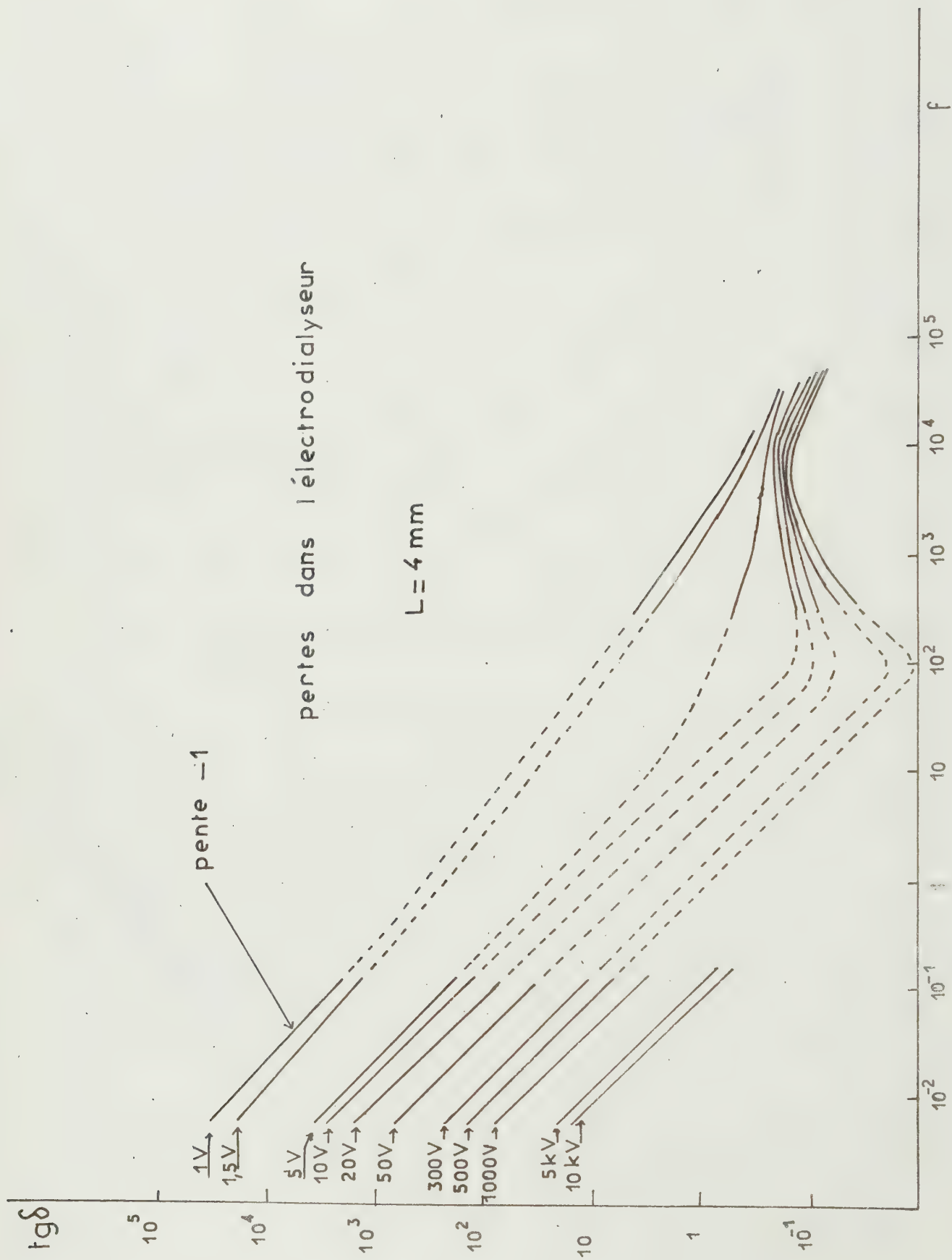


fig 42

ses fréquences . Aux T.B.F. $\text{tg } \delta$ est inversement proportionnelle à la fréquence , les pertes ne sont dues qu'à la présence des impuretés ioniques non éliminées . On a alors $\text{tg } \delta = \sigma_{\text{do}} / \omega \epsilon$. Au cours de l'épuration , les pertes dues à l'effet Maxwell-Wagner , masquées auparavant par les pertes de conductibilité apparaissent à des fréquences d'autant plus basses que le liquide est plus pur . Le maximum de $\text{tg } \delta$ n'apparaît pas tant que $V_0 < 50 \text{ V}$. La fréquence pour laquelle $\text{tg } \delta$ est maximum est $5 \pm 0,5 \text{ kHz}$. Les pertes électriques mesurées dans l'électrodialyseur dépendent à la fois des membranes (nature des membranes , traitements physiques subis) et du liquide (conductivité), et par suite, des résultats sensiblement différents peuvent être obtenus . On constate aussi que l'angle de perte diminue quand on applique un champ continu au liquide , alors qu'avec des électrodes métalliques (fig. 26), $\text{tg } \delta$ croissait rapidement pour des tensions V_0 supérieures à $0,1 \text{ V}$. Si l'on supprime le champ continu , l'angle de perte reste constant pendant quelques minutes , puis se met à croître pour reprendre sa valeur initiale au bout de plusieurs minutes . Ces variations s'expliquent par une diminution de la résistivité du liquide , quand il n'est plus soumis à un champ continu .

Aux fréquences supérieures à 100 Hz , la présence des membranes introduit des pertes supérieures à celles de l'acétone . Signalons que des études ont été effectuées (39) en vue d'utiliser, non plus des membranes, mais des vernis de faible résistance électrique et de grande capacité déposés directement sur les électrodes . L'utilisation de tels vernis permettrait de prolonger l'étude des propriétés de l'acétone, purifiée par électrodialyse, à des fréquences supérieures à 100 Hz .

CONCLUSION

Au cours de ce travail, j'ai étudié les propriétés diélectriques d'un liquide polaire, l'acétone dans un large domaine de fréquences, s'étendant du régime continu aux fréquences de l'ordre du mégahertz.

Une première étude, effectuée en utilisant des électrodes métalliques en acier inoxydable, a permis d'établir les résultats suivants :

- Le spectre de permittivité complexe $\epsilon'(\omega)$ présente une dispersion de DEBYE, avec trois zones de fréquence :

- . domaine HF, dans lequel $\epsilon'(\omega) \cong \epsilon'_{\infty}$
- . domaine de relaxation, au voisinage de la fréquence de relaxation; $\epsilon'(\omega)$ varie de ϵ'_{∞} à $\epsilon'(0)$
- . domaine T.B.F, dans lequel $\epsilon'(\omega) \cong \epsilon'(0)$

- Le spectre n'est pas un spectre intrinsèque. L'étendue des zones de fréquence, ainsi que les valeurs caractéristiques, $\epsilon'(0)$ et τ_M , varient avec la distance interélectrodes, conformément aux relations :

$$\epsilon'(0) = M \epsilon'_{\infty}$$

$$\tau_M = M \tau_D$$

- Le spectre est profondément modifié par l'application d'une tension continue V_0 . La permittivité différentielle décroît fortement quand la tension dépasse quelques volts :

$$\epsilon'_{d\omega}(V_0) - \epsilon'_{\infty} \rightarrow 0$$

Les propriétés du spectre peuvent s'expliquer en tenant compte des interprétations théoriques relatives à la polarisation par charges d'espace, en régime alternatif et en régime statique. La dispersion observée, a pour origine, la présence dans le liquide, même purifié, d'impuretés électrolytiques dissociées, dont le blocage au voisinage des électrodes métalliques est proche du blocage total.

En second lieu , j'ai étudié le comportement du liquide , dans une cellule électrodialytique . L'application d'un champ continu de quelques kilovolts par centimètre , produit une désionisation de l'acétone , dont la conductivité peut alors , être inférieure à $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les propriétés du spectre traduisent l'existence d'une polarisation de Maxwell-Wagner due à l'interposition des membranes conductrices entre l'isolant et les électrodes :

- Le spectre de permittivité complexe présente une dispersion de DEBYE.

- Le spectre n'est pas modifié par l'application d'une tension continue .

La réponse, sensiblement linéaire , de la cellule , est l'indice d'une disparition progressive de la charge d'espace , due à l'élimination des impuretés et à une absence de blocage des porteurs , au voisinage des membranes . L'observation des courants transitoires de charge et de décharge du diélectrique , confirme cette interprétation .

La modification des propriétés électriques de l'acétone , selon qu'elle est en contact avec les électrodes métalliques ou les électrodes membranes , peut s'expliquer , en partie , par le rôle déterminant du contact, qui se révèle être bloquant dans un cas et ohmique dans l'autre . Les renseignements obtenus, apportent certains éclaircissements sur la polarisation engendrée par la présence d'hétérocharges au sein d'un isolant . En particulier , la non linéarité et la saturation du phénomène sont nettement mises en évidence , ainsi que le rôle des paramètres suivants :

- fréquence et amplitude du signal alternatif.
- distance interélectrodes
- tension continue de polarisation.

On peut ainsi préciser , à quelles conditions les effets de polarisation par charge d'espace sont , ou non, observables .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 FRIAUF R.J. J. Chem. Phys. 1954 - 22 - 1329.
- 2 MACDONALD J.R. Phys. Rev. 1953 - 92 - 4.
- 3 CHANG H ; JAFFE G. J. Chem. Phys. 1952 - 20 - 1071.
- 4 ALNATT A.R. ; JACOBS J. Phys. Chem. Solids 1960 - 19 - 281.
- 5 JACOBS P.W.N. ; MAYCOCK J.N. J. Chem. Phys. 1963 - 39 - 757.
- 6 WINTLE H.J. Can J. of Phys. 1967 - 45 - 2253
- 7 CROITORU Z. Progress in Dielectrics 1965 Vol. 6.
- 8 JAFFE G. ; RIDER J. J. Chem Phys. 1952 - 20 - 1077.
- 9 FERRY J.D. J. Chem. Phys. 1948 - 16- 738.
- 10 BRIERE G. ; FELICI N. C.R. Acad. Sci. Paris 1964 - 40 - 3237.
- 11 BRIERE G. ; FELICI N. FILIPPINI J.C. C.R. ACad. Sci. Paris
1965 - 99 - 5097.
- 12 FILIPPINI J.C. Thèse 3ème Cycle GRENOBLE 1966.
- 13 BRIERE G. ; GOSSE J.P. J. de Chim. Phys. 1968 - 135.
- 14 BARRET S. ; BRIERE G. ; GASPARD F. J. de Chim. Phys. 1967 -
- 15 TREGOLD R. Space charge conduction in Solids .
- 16 COLE K.S. ; COLE R.H. J. of Chem. Phys. 1941 - 9 - 341.
- 17 COLE K.S. ; COLE R.H. J. of Chem. Phys. 1942 - 10 - 98.
- 18 MACDONALD J.R. ; BRACHMAN M.K. J. of Chem. Phys. 1954 Vol 22
N° 8 1314
- 19 MACDONALD R.J. J. of Chem. Phys. 1954 Vol 22 n° 9 1317 .
- 20 MACDONALD R.J. J. of Chem. Phys. 1954 Vol 22 n° 11 1857 .
- 21 MACDONALD J.R. J. of Chem. Phys. 1958 Vol 29 n° 6 1346 .
- 22 MACDONALD J.R. J. Of Cham. Phys. 1959 Vol 30 n° 3 806.
- 23 MACDONALD J.R. Trans. Faraday. Society 1970 n° 568 Vol 66 , 94

- 24 MACDONALD J.R. J. of Chem. Phys. 1971 Vol 54 N°5 2026
- 25 HUCK J. Pub. Int. Lab. Electron. Fac. SC LYON 1965
- 26 HUCK J. ; MAITROT M. J. Phys. Appl. 1965 - 26 - 229 A
- 27 HUCK J. ; MAITROT M. J. Phys. 1966.- 27 - 422
- 28 HUCK J. Coll. Int. C.N.R.S. N° 179 Edit. C.N.R.S. 1970 p. 363
- 29 SHARBAUGH A.H. ; WATSON P.K. 1962 Progress in Dielectrics
Vol 4 p. 201
- 30 SHARBAUGH A.H. ; BARKER R.E. Coll. Int. C.N.R.S. N° 179
Edit. C.N.R.S. 1970
- 31 HOUSE H. 1957 Proc. Phys. Soc. LONDON B 70 913
- 32 BRIERE G. Thèse GRENOBLE Ann. Phys. 13 - 8 - 1963
- 33 MICHEL R. ; ASCH G. ; MAITROT M. C.R. Acad. Sci Paris 1970
270 - 1644
- 34 STRIER M.P. Nat. Acad. Sci 1963 - 1080 - 7.
- 35 STRIER M.P. Nat. Acad. Sci . 1963 - 1141 - 1.
- 36 KOSOWER E.V. ; An introduction to physical organic chemistry
WILEY , New York
- 37 FELICI N.J. ; Coll. Int. C.N.R.S. N° 179 , Edit. C.N.R.S.
1970 p. 447.
- 38 GUIZONNIER R. Coll. Int. C.N.R.S. N° 179 Edit. C.N.R.S.
1970 , p. 251.
- 39 FILIPPINI J.C. ; SAUVIAT M. ; TOBAZEON R. C.R. Acad. Sci.
PARIS 1970 - 271
- 40 COELHO R. Rev. Gen. El. 1966 - 75 - 759 .

NOTATIONS

- L : épaisseur du diélectrique
 S : surface des électrodes
 e : charge de l'électron
 k : constante de Boltzmann
 T : température absolue
 N : concentration des centres neutres avant dissociation.
 n_c : concentration des centres neutres .
 n : concentration des porteurs négatifs.
 p : concentration des porteurs positifs. c_0 : concentration des porteurs à l'équilibre thermodynamique.
 μ_n : mobilité des porteurs négatifs .
 μ_p : mobilité des porteurs positifs .
 D_n : coefficient de diffusion des porteurs négatifs .
 D_p : coefficient de diffusion des porteurs positifs.
 k_1 : coefficient de dissociation des centres neutres.
 k_2 : coefficient de recombinaison des porteurs .
 E_0 : champ électrique moyen appliqué au diélectrique.
 $E(x)$: champ électrique à l'intérieur du diélectrique
 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ permittivité complexe
 ϵ : permittivité du diélectrique en l'absence de charges libres.
 V_1 : amplitude du signal alternatif .
 ω : pulsation du signal alternatif .
 V_0 : tension de polarisation continue.
 $V^* = \frac{e V_0}{4kT}$ tension réduite
 $\sigma_\infty = e(n\mu_n + p\mu_p)$ conductivité du diélectrique mesurée aux hautes fréquences.
 $G_\infty = 1/R_\infty = \sigma_\infty / L$: conductance du diélectrique .
 $C_g = \epsilon / L$: capacité géométrique du diélectrique par unité de surface .
 $\tau_D = C_g / G_\infty = \epsilon / \sigma_\infty$: temps de relaxation du diélectrique .

$$L_D = \left(\frac{\epsilon kT}{2e^2 c_0} \right)^{\frac{1}{2}} : \text{longueur de Debye}$$

$$\Omega = \omega \tau_D : \text{pulsation normalisée ;}$$

$$M = L/2L_D$$

$$C_p : \text{capacité parallèle due à la charge d'espace.}$$

$$G_p : \text{conductance parallèle due à la charge d'espace .}$$

$$\tau_M = M\tau_D = C_0/G_\infty$$

$$C_{d\omega}(V_0) : \text{capacité différentielle mesurée à la pulsation } \omega, \text{ sous la tension } V_0 .$$

$$\epsilon_{d\omega}(V_0) = C_{d\omega}(V_0)/L : \text{permittivité différentielle .}$$

$$C_{d0}(0) = C_0 : \text{capacité statique .}$$

$$j : \text{densité de courant .}$$

$$\sigma_c(t) = \frac{j(t)}{E_0} : \text{conductivité en régime continu .}$$

$$\sigma_c = \frac{j(\infty)}{E_0} : \text{conductivité en régime permanent continu.}$$

$$\sigma_{dc}(E_0) = \left(\frac{dj}{dE} \right)_{E_0} : \text{conductivité différentielle en régime permanent continu sous le champ } E_0 .$$

$$\sigma_{d\omega}(V_0) = \epsilon_0 \epsilon''\omega = 5,5 \cdot 10^{-13} f \epsilon' \operatorname{tg} \delta \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} : \text{conductivité différentielle mesurée à la pulsation } \omega, \text{ sous la tension } V_0 .$$

$$\sigma_{d0}(V_0) = \sigma_{dc}(V_0) \text{ conductivité différentielle aux T.B.F.}$$

Vu.

Les membres du jury :

Guennat

Millard

And

huck

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de Physique

huck

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 7 décembre 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

huck

J. BOIDIN

